

Effet Hall Extraordinaire dans des Composés intermétalliques de Terres rares

THÈSE

*présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention physique*

par
Michel CHRISTEN
De Dürrenroth, Berne

Thèse N° 1888

1978

GENÈVE
Imprimerie Nationale
1979

Effet Hall Extraordinaire dans des Composés intermétalliques de Terres rares

THÈSE

*présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention physique*

*par
Michel CHRISTEN
De Dürrenroth, Berne*

Thèse N° 1888

*GENÈVE
Imprimerie Nationale
1979*

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs
B. GIOVANNINI, professeur ordinaire et J. SIERRO, professeur
ordinaire (Département de physique de la matière condensée)
codirecteurs de thèse et A. FERT, professeur (Université de
Paris-Sud, Centre d'Orsay) autorise l'impression de la
présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions
qui y sont énoncées.

Genève, le 16 octobre 1978

Le Doyen :

Bernard LEVRAT

Thèse N^o 1888



REMERCIEMENTS.

Je tiens à exprimer ma vive gratitude au professeur J. Sierro qui m'a accueilli dans son groupe d'étude des phénomènes de transport ainsi qu'au professeur B. Giovannini dont l'appui et les suggestions m'ont été précieux tout au long de ce travail.

Je remercie également le professeur A. Fert pour sa participation au jury de thèse et pour les quelques remarques préalables dont il a eu la gentillesse de me faire part à propos d'un point particulier de ce travail.

J'ai eu en outre la chance de pouvoir bénéficier des conseils du professeur C.M. Hurd (N.R.C. Ottawa) lors de son séjour au Département de Physique de la Matière Condensée en 1974 et de l'aide décisive du Dr. E. Walker dans l'exercice souvent délicat et capricieux de la croissance de monocristaux.

Ma reconnaissance va enfin à tous mes collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ces quelques cinq années, à R. Cartoni pour sa collaboration efficace et amicale et plus particulièrement pour la réalisation pratique de cet ouvrage, ainsi qu'à toutes les personnes et services du Département sans l'aide desquels le physicien dans son laboratoire se trouverait bien souvent seul face à ses problèmes, armé de sa seule bonne volonté et de son ... incompétence.

Ce travail a reçu le soutien financier du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.

Genève, décembre 1978.

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - PARTIE EXPERIMENTALE	5
CHAPITRE II - PARTIE THEORIQUE	28
CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION ..	50
Première partie : COMPOSES FERROMAGNETIQUES TRAl ₂ ..	51
Deuxième partie : COMPOSES INTERMETALLIQUES DU CERIUM	90
CONCLUSION	124
ANNEXES	126

INTRODUCTION .

La notion d'effet Hall extraordinaire remonte à la constatation expérimentale que le comportement de l'effet Hall des conducteurs ferromagnétiques pouvait être décrit par deux contributions additives, l'une résultant de l'action de la force de Lorentz sur les électrons de conduction (effet Hall ordinaire), l'autre comme conséquence de l'existence d'une aimantation spontanée (effet Hall extraordinaire) ^[1] :

$$\rho_H = R_O B + 4\pi R_S M$$

Ce n'est que de nombreuses années plus tard que des théories microscopiques ^[2] présentèrent des mécanismes permettant d'expliquer l'origine de l'effet Hall extraordinaire des ferromagnétiques. L'interaction spin-orbite d'électrons polarisés et la notion de diffusion asymétrique ^[3] sont à la base de ces premières théories.

Par la suite il apparût qu'un effet Hall extraordinaire avait lieu non seulement dans des ferromagnétiques mais également dans des systèmes où existe un moment paramagnétique.

L'étude des propriétés de transport de nombreux alliages magnétiques a dès lors montré que l'effet Hall extraordinaire était de façon générale l'une des manifestations de l'asymétrie de diffusion des électrons de conduction par un ion magnétique dans un métal ^[4] .

L'introduction (Vonsovskii , Zener ^[5]) d'une interaction d'échange entre le spin du ion magnétique et le spin de l'électron de conduction :

$$H_{\text{éch}} = - J \underline{\sigma} \cdot \underline{S}$$

a permis de décrire largement les propriétés des systèmes

magnétiques.

Toutefois l'interaction entre ion magnétique et électrons de conduction ne se résume pas à cette seule interaction d'échange mais fait apparaître de nombreuses autres contributions où intervient notamment l'état orbital aussi bien du ion magnétique que de l'électron de conduction. L'étude détaillée de ces différentes contributions est donc un problème complexe et reste un sujet ouvert expérimentalement et théoriquement [6].

Dans ce contexte l'effet Hall extraordinaire est précisément l'un des moyens de mettre en évidence et d'observer des contributions autres que l'interaction d'échange entre spins.

Le problème, tel que nous venons de l'exprimer succinctement, fait intervenir deux ensembles d'électrons, à savoir les électrons d ou f d'une couche incomplète d'un atome du cristal qui sont principalement responsables de ses propriétés magnétiques, et les électrons appartenant à la bande de conduction du métal. Dans certains cas (métaux de transition et alliages) une distinction entre ces deux ensembles n'est pas forcément claire et évidente. Lorsqu'elle se trouve plus justifiée comme pour les terres rares l'interaction entre ces deux systèmes d'électrons dépendra de manière égale des propriétés particulières de chacun d'eux. En d'autres termes, les mécanismes de diffusion asymétrique à l'origine de l'effet Hall extraordinaire que nous allons observer peuvent en principe aussi bien venir du caractère de la bande de conduction et principalement de son couplage spin-orbite que de la nature et des propriétés intrinsèques du ion magnétique localisé. Les deux aspects étant probablement toujours présents il reste bien souvent difficile, si l'un ne domine pas nettement l'autre, de distinguer et séparer clairement leurs contributions respectives.

Le but de ce travail était l'étude expérimentale de l'effet Hall extraordinaire dans des systèmes de terres rares.

Nous avons choisi d'examiner principalement quelques-uns des composés intermétalliques de la série TR-Al_2 (TR = terre rare).

Ces phases de Laves offrent depuis plusieurs années un vaste champ d'investigation des propriétés magnétiques des terres rares. Elles présentent en particulier l'avantage d'une symétrie cubique (les terres rares pures sont de structure hexagonale) et de pouvoir être obtenues assez aisément sous forme monocristalline.

Nous avons abordé deux aspects :

- 1) L'effet Hall extraordinaire de TR-Al_2 ferromagnétiques à savoir PrAl_2 , NdAl_2 , GdAl_2 et TbAl_2 . Les températures de Curie de ces composés se situent toutes entre la température ambiante et la température de l'hélium liquide permettant un accès facile aux domaines ferromagnétique et paramagnétique.
- 2) L'effet Hall extraordinaire de CeAl_2 et de quelques autres composés intermétalliques de Ce. Le cérium, ses alliages et composés manifestent de nombreuses propriétés particulières liées au caractère énergétiquement instable de son unique électron 4f. Il apparaissait donc intéressant d'examiner dans ces conditions le point de vue des asymétries de diffusion.

Cet ouvrage est divisé en trois parties principales. Dans un premier chapitre intitulé "partie expérimentale" nous avons présenté brièvement l'aspect macroscopique des mesures d'effet Hall et décrit les méthodes et conditions expérimentales. Dans un deuxième chapitre intitulé "partie théorique" nous avons résumé les principaux modèles et calculs sur lesquels nous nous sommes basés pour l'explication de nos résultats . Enfin le chapitre III comprend la présentation et la discussion des résultats expérimentaux.

REFERENCES.

- |1| A.W. SMITH, R.W. SEARS, Phys. Rev. 34 , 1466 , (1929)
E.M. PUGH , Phys. Rev. 36 , 1503 , (1930)
E.M. PUGH, W. LIPPERT , Phys. Rev. 42 , 709 , (1932)
- |2| R. KARPLUS, J.M. LUTTINGER, Phys. Rev. 95 , 1154 , (1954)
J.M. LUTTINGER, Phys. Rev. 112 , 739 , (1958)
- |3| J. SMIT, Physica 21 , 877 , (1955) ; 24 , 39 , (1958)
- |4| A. FERT , Physica B86-88 , 491, (1977)
- |5| S.V. VONSOVSKII , Sov. Phys. JETP 10 , 468 , (1946)
C. ZENER , Phys. Rev. 81 , 440, (1951) ; 83 , 299 , (1951)
- |6| L.L. HIRST , Adv. in Phys. 27 , 231, (1978)

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

- I. Aspects phénoménologiques de l'effet Hall
- II. Effets magnétothermoélectriques : influence sur les mesures d'effet Hall
- III. Méthodes de mesure
- IV. Cryogénie, régulation et mesure de température, champ magnétique
- V. Métallurgie, production des cristaux, caractérisation
- VI. Références

I. ASPECTS PHENOMENOLOGIQUES DE L'EFFET HALL

La résistivité électrique d'un conducteur dans sa forme générale est un tenseur ρ_{ik} satisfaisant la relation :

$$E_i = \rho_{ik} J_k \quad (1)$$

entre champ électrique et densité de courant, relation qui reste valable^[1] lorsque les éléments $\rho_{ik} = \rho_{ik}(\underline{B})$ dépendent de l'induction magnétique, que celle-ci soit induite directement par l'application d'un champ magnétique extérieur ou qu'elle résulte de l'existence d'une aimantation spontanée comme dans le cas des ferromagnétiques (antiferro, ferri).

Deux types de restrictions viennent préciser les éléments ρ_{ik} :

- les relations de réciprocité de Onsager (symétrie par rapport à un renversement du temps)

$$\rho_{ik}(\underline{B}) = \rho_{ki}(-\underline{B}) \quad (2)$$

- les propriétés de symétrie du cristal^{[2], [3]}.

De façon courante on sépare le tenseur ρ_{ik} en une partie symétrique (s) et une partie antisymétrique (a) vis-à-vis des indices i et k

$$\rho_{ik}(\underline{B}) = \rho_{ik}^{(s)}(\underline{B}) + \rho_{ik}^{(a)}(\underline{B}) \quad (3)$$

avec :

$$\rho_{ik}^{(s)}(\underline{B}) = \rho_{ki}^{(s)}(\underline{B}) \quad , \quad \rho_{ik}^{(a)}(\underline{B}) = -\rho_{ki}^{(a)}(\underline{B}) \quad (4)$$

Toutefois, il apparaît préférable^[3] de décomposer en une partie paire (p) et une partie impaire (i) en fonction de l'induction $\underline{B}$:

$$\rho_{ik}(\underline{B}) = \rho_{ik}^{(p)}(\underline{B}) + \rho_{ik}^{(i)}(\underline{B}) \quad (5)$$

avec

$$\rho_{ik}^{(p)}(\underline{B}) = \rho_{ik}^{(p)}(-\underline{B}) \quad , \quad \rho_{ik}^{(i)}(\underline{B}) = -\rho_{ik}^{(i)}(-\underline{B}) \quad (6)$$

Il suffit d'utiliser les relations de Onsager pour voir que ces deux décompositions sont équivalentes dans le cas de $\rho_{ik}(\underline{B})$ mais cela n'est pas vrai en général pour n'importe quel tenseur dépendant de $\underline{B}$. L'intérêt de la seconde décomposition réside dans le fait que c'est celle-ci qui est effectivement réalisée expérimentalement par renversement du champ magnétique. On a alors une distinction claire et directe entre la magnétorésistance qui est la partie paire $\rho_{ik}^{(p)}(\underline{B})$ et l'effet Hall qui est la partie impaire $\rho_{ik}^{(i)}(\underline{B})$.

La définition de l'effet Hall par $\rho_{ik}^{(i)}(\underline{B})$ montre qu'il s'agit de considérer le champ électrique (différence de potentiel) qui change de signe lors du renversement de la direction de $\underline{B}$. En conséquence, le champ de Hall est toujours normal à $\underline{J}$ mais il n'y a pas de condition sur la direction de $\underline{B}$. La notion d'effet Hall planaire^[4], qui est un effet pair en $\underline{B}$, ne présente plus d'ambiguïté au vu des définitions utilisées ci-dessus et doit être inclus dans le tenseur de magnétorésistance.

L'induction $\underline{B}$ est, dans des situations réelles, toujours suffisamment petite pour permettre un développement de $\rho_{ik}(\underline{B})$ en série de puissance des composantes de $\underline{B}$ ^[2]; on a respectivement pour les parties paire et impaire :

$$\rho_{ik}^{(p)}(\underline{B}) = \rho_{ik}^{(0)} + R_{ikpq}^{(2)} B_p B_q + R_{ikpqrs}^{(4)} B_p B_q B_r B_s + \dots \quad (7)$$

$$\rho_{ik}^{(i)}(\underline{B}) = R_{ikp}^{(1)} B_p + R_{ikpqr}^{(3)} B_p B_q B_r + \dots \quad (8)$$

où les coefficients $R_{ik(m)}^{(n)}$ sont appelés de façon générale coefficients galvanomagnétiques.

Notre but ici n'est pas de discuter de la théorie phénoménologique des effets galvanomagnétiques et nous ne préciserons donc pas comment les relations de réciprocité de Onsager et les propriétés de symétrie du cristal permettent de déterminer le nombre d'éléments tensoriels $\rho_{ik}(\underline{B})$ (et de coefficients galvanomagnétiques $R_{ik(m)}^{(n)}$) indépendants nécessaires pour étudier les effets dans un cristal donné. (Voir par ex. réf. [2] et [3]).

Notons toutefois que si l'on s'intéresse aux théories microscopiques des effets galvanomagnétiques, les mêmes propriétés de symétrie doivent intervenir dans les calculs appliqués à un cas donné et en conséquence la forme obtenue pour les $\rho_{ik}(\underline{B})$ doit en principe^[3] être identique à celle que l'on trouverait par une approche phénoménologique.

De façon conventionnelle, les mesures d'effet Hall se font sur des parallélépipèdes rectangles avec un courant uniforme $\underline{J}$ dans la direction de grande dimension, le champ de Hall $\underline{E}_H$ et le champ magnétique appliqué étant dans les deux autres directions perpendiculaires formant ainsi un repère cartésien (oxyz). L'équation (8) limitée au premier terme devient :

$$\rho_{xy} = R_{xyz} B_z \quad (9)$$

Pour un cristal supposé isotrope, il est clair que $R_{xyz} = R_{yxz}$ et de plus, la géométrie étant fixée, on peut omettre les indices ;

on aura donc l'expression courante :

$$\rho_H = R.B \quad (10)$$

et l'on appellera ρ_H résistivité de Hall et R coefficient de Hall.

Comme il a été dit plus haut, ce traitement reste formellement valable lorsqu'il existe une aimantation spontanée $\underline{M}$ et il suffit de remplacer $\underline{B}$ par $\underline{M}$. On peut alors écrire :

$$\rho_H = R_0 B + 4\pi R_S M \quad (11)$$

où R_0 est le coefficient de Hall ordinaire et R_S est le coefficient de Hall extraordinaire (ou anomal). L'expression couramment utilisée dans l'analyse des résultats expérimentaux est ainsi justifiée.

II. EFFETS MAGNETOTHERMOELECTRIQUES : INFLUENCE SUR LES MESURES

D'EFFET HALL

Les densités de courant électrique $\underline{J}$ et thermique $\underline{q}$ d'un conducteur sont liées au champ électrique $\underline{E}$ et au gradient de température $\underline{\nabla T}$ par les équations phénoménologiques :

$$E_i = \rho_{ik}(\underline{B}) J_k + \alpha_{ik}(\underline{B}) \nabla_k T \quad (12)$$

$$q_i = \pi_{ik}(\underline{B}) J_k - K_{ik}(\underline{B}) \nabla_k T \quad (13)$$

où en plus du tenseur de résistivité $\rho_{ik}(\underline{B})$ considéré dans le paragraphe précédent, les tenseurs $\alpha_{ik}(\underline{B})$; $\pi_{ik}(\underline{B})$ et $K_{ik}(\underline{B})$ repré-

sentent respectivement le coefficient magnétothermoélectrique, l'effet Peltier magnétique et la conductivité magnétothermique^[5] qui sont tous dépendants de l'induction $\underline{B}$. L'étude phénoménologique de ces différents tenseurs se fait de façon analogue à $\rho_{ik}(\underline{B})$ ^[6].

Dans le cas de la géométrie standard la figure 1 montre les différents effets susceptibles de produire une différence de potentiel électrique transverse s'ajoutant à la tension de Hall à mesurer. L'existence d'un gradient de température longitudinal ∇T_x donne lieu à :

- i) un gradient transverse ∇T_y (effet Righi-Leduc)
- ii) un champ électrique transverse E_y (effet Nernst)

Le gradient ∇T_y créé peut produire une tension électrique de deux façons :

- a) par le pouvoir thermoélectrique entre l'échantillon et les fils de mesure de la tension de Hall, d'un matériau différent de l'échantillon.
- b) par la dépendance en champ magnétique du pouvoir thermoélectrique de l'échantillon (ce dernier mécanisme est le plus souvent négligeable sauf pour les matériaux ferromagnétiques^[4]).

Ces effets peuvent être éliminés techniquement en évitant l'installation de tout courant thermique longitudinal q_x . On parlera alors, si cette condition est réalisée, de tension de Hall isotherme ($\nabla T_y = 0$).

La présence nécessaire d'un courant électrique longitudinal J_x produit inévitablement un gradient de température transverse ∇T_y (effet Ettingshausen). La tension de Hall réellement mesurée est

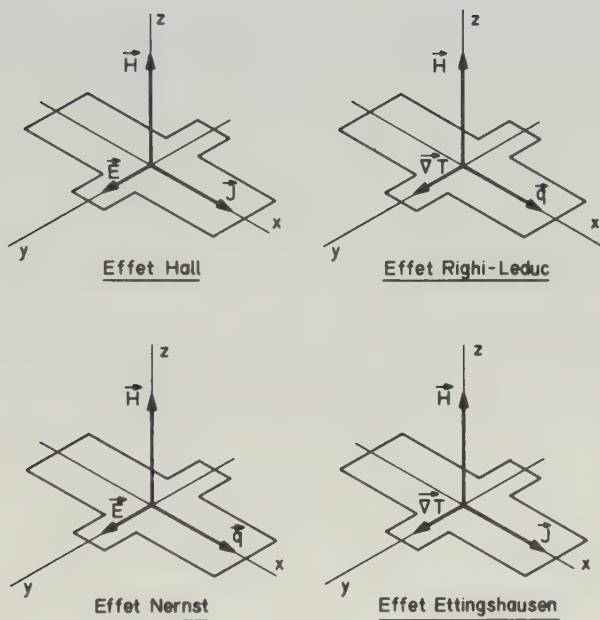


Figure I-1 . Effets magnétothermoélectriques transverses dans le cas de la géométrie standard de mesure de l'effet Hall.

alors adiabatique et reliée à la tension isotherme désirée par^[5] :

$$V_H^{(ad)} = V_H^{(iso)} + P.\theta \quad (14)$$

où θ est le pouvoir thermoélectrique du matériau et P le coefficient de Ettinghausen.

Il reste toutefois la possibilité de minimiser ce dernier effet par une méthode de mesure appropriée comme on le verra plus loin.

III. METHODES DE MESURE

D'un point de vue macroscopique, une mesure d'effet Hall consiste à déterminer le champ électrostatique $\underline{E}$ qui s'établit aux limites de l'échantillon et qui est décrit par :

$$\underline{E} = R.(\underline{j} \times \underline{B}) \quad (15)$$

où $\underline{j}$ est la densité de courant, $\underline{B}$ l'induction magnétique et R le coefficient de Hall.

La nécessité de connaître la densité de courant $\underline{j}$ et de mesurer $\underline{E}$ par la différence de potentiel qu'il produit impose les conditions pratiques suivantes^{[4], [7]} :

- 1) il faut faire passer un courant I constant à travers un échantillon de forme géométrique connue (parallélépipède rectangle)
- 2) le champ électrique mesuré dépend des conditions aux limites ce qui impose une valeur minimum au rapport longueur/largeur de l'échantillon; pour $L/l \geq 4$ la tension de Hall mesurée V_H^m correspond à la vraie tension de Hall V_H à mieux que 1%^[7].

3) les contacts électriques pour la mesure de V_H ne doivent pas perturber la distribution de courant dans l'échantillon ; la meilleure solution consiste à donner à l'échantillon une extension dans la direction transverse sous forme de petites électrodes (fig. 2).

Les échantillons utilisés pour nos mesures (fig. 2) ont typiquement les dimensions suivantes : $18 \times 1.5 \times 0.7 \text{ mm}^3$.

En raison du caractère très fragile des composés intermétalliques étudiés, les échantillons ne peuvent être taillés que par une technique d'électro-érosion; dans une première étape, on tranche dans le lingot une lame mince de l'épaisseur désirée au moyen d'une scie à fil puis dans une seconde étape, on taille dans cette lame l'échantillon de la forme et des dimensions voulues au moyen d'une électrode de cuivre. Les dimensions de l'échantillon ainsi obtenu sont mesurées avec un micro-mètre permettant une précision de $\pm 2 \mu\text{m}$.

Une autre difficulté technique rencontrée avec les composés de terres rares étudiés réside dans le fait qu'il est extrêmement difficile de faire un contact par soudure (soudure électronique courante, Sn ou Cd) celle-ci ne mouillant pas la surface du matériau. C'est pourquoi nous avons réalisé les contacts sur l'échantillon par un système de pression au moyen de couteaux en cuivre (fig. 2), la pression de contact pouvant être réglée par des ressorts en bronze au béryllium.

Mesure de la tension de Hall

Pour un échantillon de la forme décrite ci-dessus, la résistivité de Hall ρ_H (ou le coefficient de Hall R) est donnée par :

$$\rho_H = R.B = \frac{V_H \cdot e}{I} \quad (16)$$

où I est le courant et e l'épaisseur de l'échantillon ou plus précisément la dimension dans la direction du champ magnétique.

Si en outre on mesure le courant I par la tension $V_{\text{réf}}$ aux bornes d'une résistance étalon $R_{\text{réf}}$ en série avec l'échantillon on a :

$$\rho_H = (V_H/V_{\text{réf}}) \cdot R_{\text{réf}} \cdot e \quad (17)$$

La fig. 3 présente les schémas de principe de mesure de la tension de Hall V_H par les méthodes avec courant continu ou alternatif.

a) Méthode à courant continu :

Nous notons les quelques points suivants :

- le courant I est limité par la dissipation dans l'échantillon; dans notre cas, la résistance des échantillons et des contacts étaient typiquement de l'ordre de $10^{-2} |\Omega|$ et nous avons utilisé un courant max. de 200 mA .
- dans ces conditions, les tensions de Hall minimum à détecter (correspondant typiquement à l'effet Hall ordinaire des composés étudiés) étaient de l'ordre de 20 nV par kG .
- la difficulté majeure réside dans le fait que les bornes pour la mesure de V_H sur l'échantillon ne sont pratiquement jamais équipotentielles et qu'il existe donc à champ nul une tension relativement importante entre celles-ci, de l'ordre du μV dans notre cas. La compensation de cette tension à champ nul est particulièrement délicate à réaliser dans le cas continu et l'on est donc amené à mesurer les variations de cette tension qui, à bas champ, sont proches de la limite de sensibilité du système de détection.

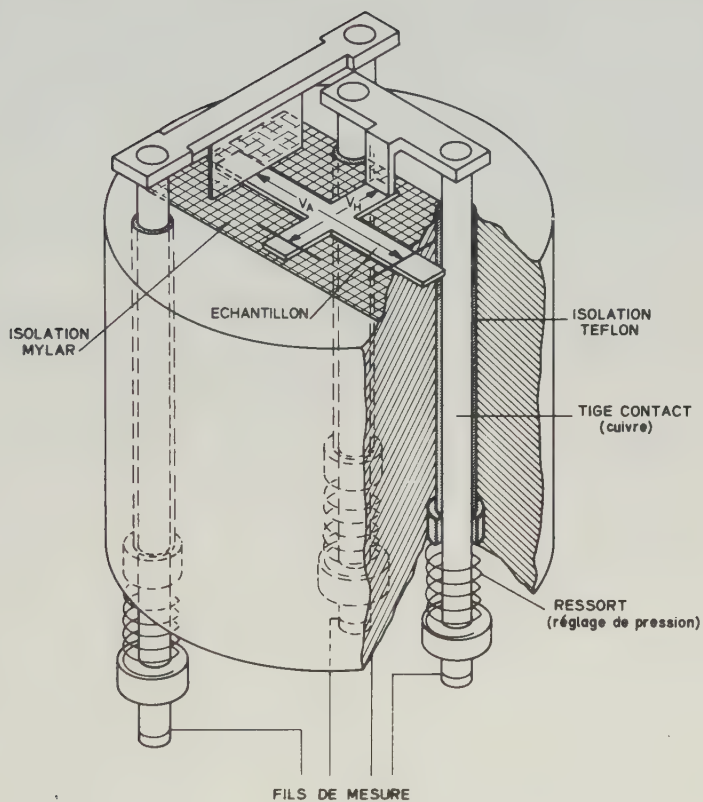


Figure I-2 . Porte-échantillon en cuivre avec système de contacts par pression.

MESURE d.c.

MESURE a.c.

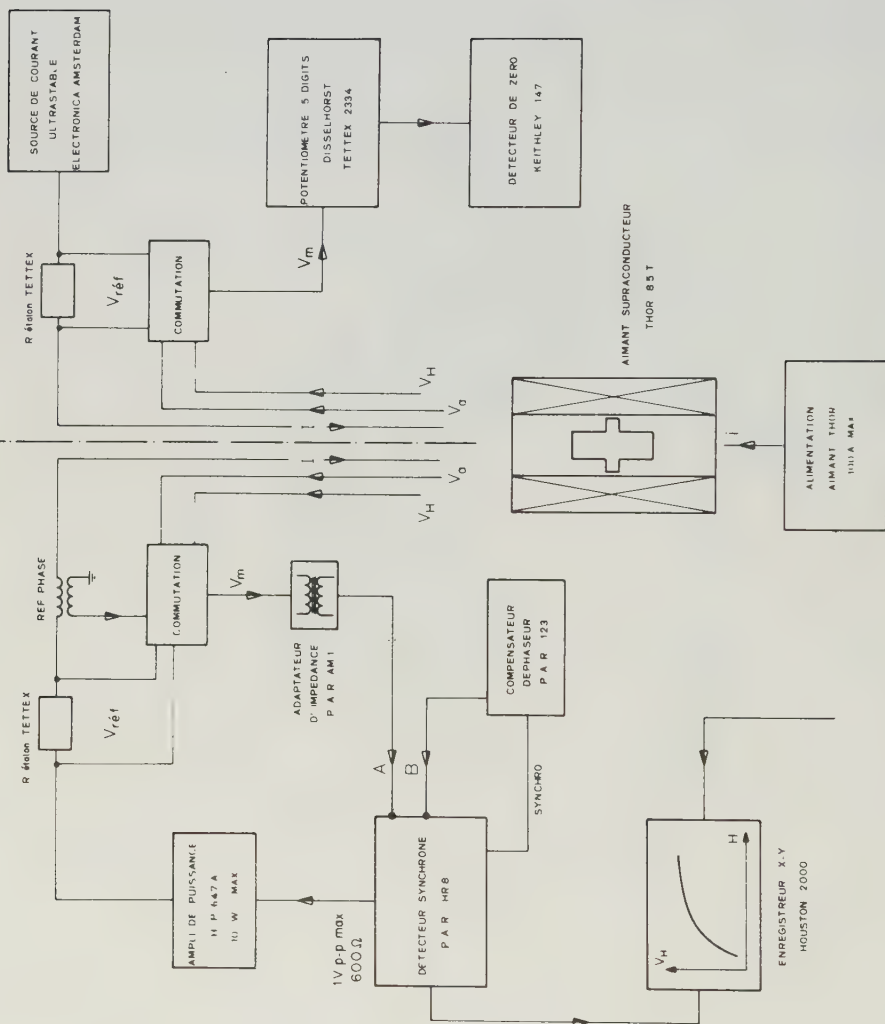


Figure I-3 - Schéma de principe de la mesure de la tension de Hall avec courant alternatif et courant continu.

- la séparation de $V_H(h_O, I)$ pour des valeurs données du champ magnétique et du courant nécessite d'inverser chacun d'eux et par conséquent d'effectuer 4 mesures; on a :

$$4 V_H = \{ |V(+,+) - V(+,-)| - |V(-,+) - V(-,-)| \} \quad (18)$$

Les inconvénients de la méthode continue ont fait que nous l'avons utilisée uniquement pour des vérifications du signe de l'effet Hall dans les cas où les relations de phase dans la méthode alternative rendaient sa détermination un peu douteuse.

L'essentiel des mesures présentées dans ce travail on donc été effectuées par la méthode alternative.

b) Méthode à courant alternatif :

Par rapport à la mesure en continu, la méthode alternative présente les avantages suivants :

- les effets magnétothermoélectriques résultant d'éventuels gradients de température à travers l'échantillon ne sont pas détectés. Seul subsiste inévitablement l'effet Ettingshausen (cf. 1); toutefois, si l'échantillon est convenablement ancré thermiquement ainsi que les fils de mesure de V_H , l'établissement de ∇T transverse peut être éliminé.
- la sensibilité est d'environ un ordre de grandeur supérieure à la mesure en continu et surtout il est plus aisé de faire une compensation et par conséquent possible de mesurer de très faibles variations d'un signal donné^[8].

La mesure alternative présente également quelques difficultés dont il faut tenir compte :

- la fréquence est limitée par l'effet de peau.

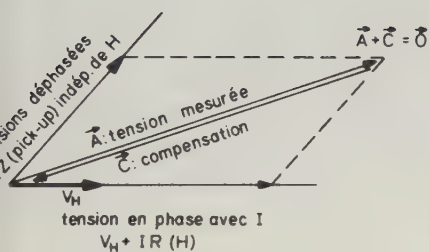
- de nombreux effets parasites peuvent apparaître^[9] dont les plus importants à basse fréquence sont les vibrations et résonances mécaniques du dispositif expérimental et des fils de mesure ; il est donc indispensable que tout l'appareillage soit fermement ancré.
- du fait de la configuration du dispositif expérimental (les fils de courant et de mesure de la tension V_H doivent pénétrer dans un cryostat) il existe une importante tension induite (pick-up) dans le circuit de mesure.

Ces quelques considérations nous ont conduit à réaliser les conditions expérimentales suivantes :

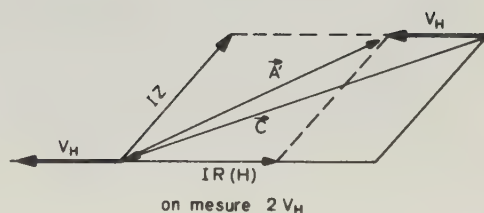
- la fréquence de travail était de $f = 33 \text{ Hz}$ pour un courant d'environ 100 mA.
- pour ces conditions, la tension de pick-up en quadrature avec le courant est typiquement d'un facteur 10 supérieure aux tensions en phase à mesurer.

On peut alors déterminer V_H des deux façons suivantes :

- a) comme le montre la fig. 4 où sont représentées les tensions en phase et déphasées par rapport au courant (la phase et les amplitudes relatives sont quelconques et ne correspondent pas à la réalité), on compense en amplitude et en phase le signal total observé entre les bornes de Hall pour une valeur donnée du champ magnétique, on inverse celui-ci et V_H qui est la tension impaire avec le champ est détectée.
- b) on compense le signal à champ magnétique nul, cela nécessitant une référence de phase obtenue par une inductance mutuelle en série dans le circuit courant (fig. 3a); il est alors possible d'enregistrer directement sur un traceur XY la variation avec le champ magnétique de la tension en phase avec le courant, la mesure effectuée avec le champ magnétique dans les deux sens permet d'extraire V_H .



a) $H = H_0 \uparrow$



b) $H = H_0 \downarrow$

Figure I-4 . Diagramme vectoriel montrant le principe de la détermination de la tension de Hall par renversement du champ magnétique dans la méthode à courant alternatif.

En conclusion, on constate qu'en raison de l'amplitude de la tension de pick-up en quadrature, le point crucial pour la précision de la mesure est le réglage de la phase, une petite erreur sur celle-ci pouvant amener une erreur sensible sur la tension V_H mesurée.

Tenant compte des caractéristiques du détecteur synchrone utilisé (Par HR 8) et des mesures de calibration effectuées, nous pouvons dire que la source d'erreur la plus importante provient de là et, en conséquence, l'erreur estimée sur la détermination de ρ_H (rel. 17) est de $\pm 3\%$.

Notons encore que l'utilisation d'un système de contacts par pression (fig. 2) est parfois délicate et peut être une source de bruit relativement importante; cela oblige à augmenter la constante de temps de l'ampli accordé du détecteur (jusqu'à 10 sec. dans certains cas) rendant alors les différents réglages de phase et de compensation plus difficiles.

IV. CRYOGENIE-REGULATION ET MESURE DE TEMPERATURE-CHAMP MAGNETIQUE

Le porte-échantillon en cuivre (fig. 2) est placé sur un support également en cuivre sur lequel sont fixés les différents senseurs de stabilisation et mesure de température, l'ensemble pouvant être placé dans deux enceintes expérimentales différentes :

- 1) une enceinte simple directement plongée dans le bain d'He liquide du cryostat; l'échange de chaleur entre celui-ci et le dispositif expérimental se faisant par conduction thermique le long du support et également par le gaz d'échange (He) à l'intérieur de l'enceinte. Ce dispositif nous a permis de travailler dans le domaine de température $4,2K < T < 77K$.

2) une enceinte isolée du bain d'He par un haut vide, la source froide étant alors un bain de N_2 introduit dans un réservoir intérieur. L'échange entre celui-ci et le dispositif expérimental se fait comme précédemment. Cela nous permet de couvrir le domaine $77K < T < T_{\text{ambiante}}$.

La mesure d'isothermes $\rho_H(H)$, $T = \text{cste}$ pose le problème de la régulation de température en présence d'un champ magnétique variable. Nous avons utilisé une stabilisation de température "Artronix" modèle 5301-E avec :

- un senseur en carbone amorphe (Carbon Glass R-1 de Lake Shore Cryotonics)
- un chauffage fait d'un enroulement d'un fil non magnétique de bronze au phosphore (Lake Shore Cryotonics, WM-32)

La mesure de la température se faisait à champ magnétique nul au moyen de différents éléments suivant les domaines de température :

- i) une résistance Allen-Bradley $1.5K < T < 15K$
- ii) un thermocouple Au-0.7% Fe - Chromel $4.2K < T < 300K$
- iii) une résistance Pt $T > 40K$

Le dispositif de stabilisation et la mesure de T avant et après la montée-descente du champ magnétique ont permis d'observer des dérives de température maximum de $\pm 0.2K$ durant le temps de mesure d'une isotherme $\rho_H(H)$, $T = \text{cste}$ (pouvant durer jusqu'à 30 min.)

La valeur absolue de la température mesurée dépend elle de l'étalonnage des différents thermomètres; nous avons pu assurer une erreur maximum de $\pm 0.5K$ pour tout le domaine de température considéré.

Enfin le champ magnétique était produit par un aimant supra-conducteur Nb-Ti de "Thor Cryogenics" permettant d'obtenir :

- 85 kG pour un courant max. de 74 A à 4.2K , l'homogénéité garantie étant de 0.2% dans un volume sphérique de 10 mm de diamètre au centre de la bobine.

L'alimentation en courant pouvait être réglée à $dI/dt = \text{cste}$ permettant ainsi de faire des enregistrements en fonction de H croissant ou décroissant.

V. METALLURGIE-PRODUCTION DES CRISTAUX-CARACTERISATION

Nous nous bornons dans cette partie à décrire les conditions de préparation des systèmes étudiés et à leur caractérisation (rayons X, résistivité). Les propriétés physiques des composés intermétalliques de terre rare se trouvent largement revues et décrites dans les ouvrages de W.E. Wallace^[10] et Taylor-Darby^[11] notamment. Nous reviendrons sur celles-ci au fur et à mesure des nécessités lors de la discussion de nos résultats.

a) Origine et pureté des éléments :

- | | | |
|------------------|-------------|---|
| - Pr, Nd, Gd, Tb | : <u>3N</u> | Johnson + Matthey Chemicals
(Rare earth Products Ltd.) |
| - Ce, La | : <u>4N</u> | idem |
| - Al | : <u>6N</u> | idem |
| - In | : <u>6N</u> | idem |
| - Pt | : <u>5N</u> | Engelhard Industries Ltd. |

b) Constitution des alliages :

1) TRAl_2 :

Les composés TRAl_2 fondent de façon congruente avec des points de fusion se situant entre 1420 et 1500 °C .

Les poids stoechiométriques des éléments sont fondus par induction à haute fréquence dans une nacelle en argent et sous

une pression d'Ar d'environ 0.5 at.

Les monocristaux de TRAl_2 ont été obtenus par la méthode de tirage de Czochralsky dans un four à induction^[12]. Un premier tirage à partir d'une amorce polycristalline permet d'obtenir un premier monocristal de forme cylindrique dont l'axe est une direction cristallographique arbitraire. Celui-ci est alors orienté aux RX par la méthode de Laue, monté sur un goniomètre et sert d'amorce pour un second tirage dans la direction cristallographique désirée. Dans notre cas, le choix de cette direction était dicté par la nécessité de tailler des lames dont la normale aux faces devait être la direction d'application du champ magnétique.

Les monocristaux ainsi obtenus avaient un diamètre maximum d'environ 8-10 mm.

2) Composés intermétalliques de Ce :

Parmi les composés étudiés, CeAl_2 , CeIn_3 , CePt_5 fondent de façon congruente. Ils ont été fondus 3 ou 4 fois de suite de manière à obtenir des lingots bien homogènes puis recuits pendant 24 h. afin de diminuer les tensions mécaniques.

Quant à CeAl_3 et CeAl , après fonte au four à induction, ils ont été recuits sous vide dans des ampoules en quartz :

- CeAl_3 : 3 sem. à 850 °C
- CeAl : 2 sem. à 800 °C

c) Rayons X - Propriétés cristallographiques :

Le diagramme de poudre (Guinier-Preston) de chacun des alliages effectués a permis de vérifier qu'ils étaient bien monophasés et que les paramètres cristallins déduits correspondaient avec satisfaction aux valeurs publiées (cf. par ex. réf. 11).

Le tableau I-1 résume les propriétés cristallographiques des différents alliages.

<u>Composé</u>	<u>Structure</u>	<u>Paramètre cristallin</u>
<u>TRA₂</u>	La Ce Pr Nd Gd Tb cubique C 15	= 8.131 Å = 8.047 Å a = 8.015 Å = 7.987 Å = 7.887 Å = 7.850 Å
<u>CeAl₃</u>	hex. Ni ₃ Sn	a = 6.545 Å c = 4.609 Å
<u>CeAl</u>	orthor. réf. (10)	a = 5.670 Å b = 7.860 Å c = 9.270 Å
<u>CeIn₃</u>	cubique AuCu ₃	a = 4.688 Å
<u>CePt₅</u>	hex. CaCu ₅	a = 5.369 Å c = 4.385 Å

Tableau I-1

d) Résistivité :

Nous avons déterminé la température de Curie T_C des composés ferromagnétiques à partir de la cassure de la courbe $\rho(T)$ à

la transition ordre-désordre. Ce sont ces valeurs que nous avons prises pour T_C tout au long de ce travail. En plus de ces valeurs, la résistivité à $T = 4.2K$ et la résistivité ρ_m due au désordre de spin obtenue en extrapolant $\rho(T)$ pour $T > T_C$ vers $T = 0K$ sont indiquées dans le tableau I-2.

	T_C K	$\rho(4.2K)$ $\mu\Omega cm$	ρ_m $\mu\Omega cm$
GdAl ₂	168	6.8	47
TbAl ₂	110	2.0	40
NdAl ₂	76	5.4	28
PrAl ₂	33	6.0	16
LaAl ₂ poly.	-	0.5	-

Tableau I-2

La résistivité $\rho(T)$ a été mesurée par la méthode à courant alternatif de façon semblable à $\rho_H(T)$ et sur le même échantillon; la valeur absolue de $\rho(T)$ (et par conséquent $\rho(4.2K)$ et ρ_m ci-dessus) quoiqu'en assez bon accord avec les valeurs déjà publiées, doit être considérée comme assez incertaine, la résistance du contact par pression n'étant pas toujours reproductible et difficile à évaluer.

Les anomalies de résistivité des composés CeAl₂, CeAl₃, CeIn₃ ont été observées en bon accord avec par ex. réf. (13) et

les valeurs de T_N pour CeAl et CeIn_3 ont été déterminées de la même façon que T_C .

	$\rho(4.2\text{K}) \quad \mu\Omega\text{cm} $	$T_N \quad \text{K} $
CeAl_2	21.0	-
CeAl_3	32.0	-
CePt_5	2.3	-
CeIn_3	2.4	10
CeAl	2.5	10

Tableau I-3

VI. REFERENCES

- [1] L. DAVIES, Phys. Rev. 56, 93 (1939)
- [2] C.M. HURD, Adv. in Phys. 23, 315 (1974)
- [3] Y.C. AKGOZ, G.A. SAUNDERS, J. Phys. C8, 1387 (1975)
- [4] C.M. HURD, The Hall effect in metals and alloys, Plenum Press (1972)
- [5] J.P. JAN, Solid State Physics, Vol. 5, Seitz and Turnbull ed. (1957)
- [6] Y.C. AKGOZ, G.A. SAUNDERS, J. Phys. C8 2962 (1975)
- [7] I. ISENBERG, B.R. RUSSEL, R.F. GREENE, Rev. Scient. Instr. 19, 685 (1948)
- [8] W.B. MUIR, J.O. STROM-OLSEN, J. Phys. E9, 163 (1976)
E. HASHIMOTO, Y. UEDA, S. KABEMOTO, T. KINO, Jap. J. Appl. Phys. 15, 1705 (1976)
- [9] H.L. MCKINZIE, D.S. TANNHAUSER, J. Appl. Phys. 40, 4954 (1969)
- [10] W.E. WALLACE, Rare earth intermetallics, Academic Press (1973)
- [11] K.N.R. TAYLOR, M.I. DARBY, Physics of rare earth solids, Chapman and Hall (1972)
- [12] M. GODET, E. WALKER, H.G. PURWINS, J. Less Com. Met. 30, 301 301 (1970).
- [13] H.J. VAN DAAL, K.H.J. BUSCHOW, phys. stat. sol. A3, 853 (1970)

CHAPITRE II

PARTIE THEORIQUE

- I. Introduction
 - a) La diffusion gauche
 - b) Le saut latéral
- II. Le modèle de Kondo
- III. Le problème du gadolinium
- IV. Formulation générale de l'interaction entre moments localisés et électrons de conduction
- V. Conclusion
- VI. Références

I. INTRODUCTION

Dans cette partie, nous présentons brièvement les aspects essentiels des principaux modèles développés pour l'explication de l'effet Hall extraordinaire.

Nous nous bornerons ici à considérer des théories dites "localisées", c'est-à-dire concernant des situations où l'on fait une distinction entre les électrons responsables des propriétés magnétiques du métal et les électrons de conduction.

Un tel point de vue est particulièrement approprié dans le cas des terres rares où l'on sait que les électrons 4f à l'origine de leur magnétisme ont des fonctions d'onde très localisées spatialement.

L'interaction entre les deux ensembles d'électrons joue alors un rôle essentiel dans la plupart des propriétés physiques du système et nous verrons comment certaines parties de cette interaction peuvent donner des contributions à l'effet Hall.

Nous laisserons donc de côté les théories "de bande" qui furent par ailleurs les premières à être développées principalement par Luttinger^[1] et Smit^[2] et pour lesquelles le mécanisme à l'origine de l'effet est le couplage spin-orbite des électrons de conduction.

a) La diffusion gauche

La diffusion d'un électron de conduction par un ion magnétique est appelée gauche (skew scattering) lorsque les probabilités de diffusion à gauche et à droite par rapport à la direction du moment magnétique ne sont pas égales. En d'autres termes, pour qu'une telle asymétrie existe, il faut que le potentiel diffuseur contienne une partie non symétrique vis-à-vis de l'échange des vecteurs

d'onde $\underline{k}$ et $\underline{k}'$ de l'électron incident et diffusé :

$$H(\underline{k}, \underline{k}') \neq H(\underline{k}', \underline{k})$$

Cela apparaît en particulier lorsque le moment orbital $\underline{l}$ de l'électron de conduction intervient et l'on peut dire de manière générale que tout mécanisme de diffusion gauche dépend donc de l'état orbital des électrons de conduction durant la collision.

Remarquons en outre qu'un électron de conduction diffusé par un potentiel attractif peut acquérir un certain moment orbital et le couplage spin-orbite peut rendre en principe la diffusion asymétrique, que le centre diffuseur possède un moment magnétique ou pas^[3].

L'existence d'une diffusion gauche donnera lieu à un effet macroscopique lorsqu'un champ magnétique ou un champ moléculaire aligne les moments magnétiques des ions diffuseurs ou, d'une façon plus générale, fixe une direction privilégiée pour l'ensemble du cristal; il en résultera un courant transverse apportant une contribution à l'effet Hall.

Pour obtenir la conductivité électrique, il s'agit de calculer la probabilité de transition $W(\underline{k}, \underline{k}')$; à l'approximation de Born au premier ordre, celle-ci fait intervenir le carré de l'élément de matrice de l'opérateur hamiltonien de diffusion :

$$W^{(1)}(\underline{k}, \underline{k}') = 2\pi/\hbar |\langle \underline{k}' | H | \underline{k} \rangle|^2 \delta(E_{\underline{k}} - E_{\underline{k}'}), \quad (1)$$

Par conséquent, l'existence éventuelle d'une partie antisymétrique dans $H(\underline{k}, \underline{k}')$ ne donnera lieu à aucun effet gauche. Il est nécessaire de faire le calcul au deuxième ordre pour obtenir

une probabilité de transition non symétrique. Considérons un opérateur hamiltonien de forme générale^[4] :

$$H = \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} a_{\underline{k}}^* a_{\underline{k}'} \{ V(\underline{k}, \underline{k}') + i U(\underline{k}, \underline{k}') \} \quad (2)$$

où $V(\underline{k}, \underline{k}')$ est la partie symétrique et $U(\underline{k}, \underline{k}')$ la partie antisymétrique. La probabilité de transition calculée au 2ème ordre permet de faire apparaître des produits triple d'éléments de matrice du genre^[4] :

$$2\pi^2/\hbar \sum_{\underline{k}''} U(\underline{k}, \underline{k}'') V(\underline{k}, \underline{k}') V(\underline{k}'', \underline{k}') \delta(E_{\underline{k}} - E_{\underline{k}'}) \quad (3)$$

Une probabilité de transition antisymétrique sera alors, soit du premier ordre soit du troisième ordre dans la partie antisymétrique $U(\underline{k}, \underline{k}')$. On remarque en outre, que si l'on a affaire à un hamiltonien contenant différents termes symétriques $V_i(\underline{k}, \underline{k}')$ et antisymétriques $U_j(\underline{k}, \underline{k}')$, il y aura différentes combinaisons possibles pouvant donner lieu à une probabilité de transition antisymétrique. Des considérations d'ordre de grandeur entre les V_i et les U_j (en général $U_j \ll V_i$) permettent de sélectionner les différents termes et de ne retenir que ceux qui dominent. Ainsi, la probabilité de transition pour la diffusion gauche devrait, en principe, apparaître d'abord au 1er ordre dans l'opérateur antisymétrique.

b) Le saut latéral

Une autre formulation de l'asymétrie de diffusion des électrons de conduction a été donnée par Berger^[5]. Un électron de conduction considéré comme un paquet d'onde subit un retard lors de sa collision avec un centre diffuseur; si l'on tient compte du couplage spin-orbite de l'électron, le déphasage du paquet d'onde est différent suivant qu'il est diffusé à droite ou à gauche du centre

diffuseur et il en résulte un saut latéral, c'est-à-dire que le centre de masse du paquet d'onde est déplacé d'un certain Δr transverse par rapport à sa direction de propagation. Physiquement, ce mécanisme est une conséquence de la non commutativité de l'interaction spin-orbite avec l'opérateur position^[6]

$$\left[H_{\text{s.o.}}, \underline{r} \right] \neq 0$$

La formulation du mécanisme de saut latéral reste un problème délicat^[7] et la distinction expérimentale entre effet de diffusion gauche et effet de saut latéral n'est pas toujours évidente. Nous y reviendrons à l'occasion de la discussion des résultats expérimentaux.

II. LE MODELE DE KONDO

L'interaction entre électrons de conduction et ions magnétiques limitée à la forme d'échange spin-spin - $J \underline{s} \cdot \underline{S}$ symétrique et isotrope ne peut pas produire un effet de diffusion gauche. Kondo^[8] a calculé l'interaction coulombienne directe et d'échange en considérant les électrons de conduction comme des ondes planes dont il ne retient que les ondes partielles s et p , ce qui constitue l'ordre le plus bas nécessaire pour faire apparaître les effets asymétriques désirés.

Pour des ions magnétiques représentés dans leur état fondamental $\underline{L}$, $\underline{S}$ Kondo obtient l'hamiltonien suivant :

$$\begin{aligned}
 H = & -1/N \sum_{\underline{k}, \underline{k}', n} e^{i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_n} a_{\underline{k}}^* a_{\underline{k}} \{ \lambda_1 \langle \underline{L}_n \cdot \underline{L}_n \rangle \langle \underline{k} \cdot \underline{k}' \rangle \\
 & + i \lambda_2 \underline{L}_n \cdot (\underline{k} \times \underline{k}') + \underline{\sigma} \cdot \underline{S}_n (J(\underline{k}, \underline{k}') + i \lambda_3 \underline{L}_n \cdot (\underline{k} \times \underline{k}')) \\
 & + \lambda_4 \langle \underline{L}_n \cdot \underline{L}_n \rangle \langle \underline{k} \cdot \underline{k}' \rangle \} \}
 \end{aligned} \quad (4)$$

où $\underline{L}_n$ et $\underline{S}_n$ sont le moment orbital et le spin du ion magnétique situé en $\underline{R}_n$, $\underline{\sigma}$ le spin de l'électron de conduction et où les paramètres λ_i et $J(\underline{k}, \underline{k}')$ obtenus par Kondo dépendent de diverses intégrales de Coulomb et d'échange.

Les grandeurs $\langle \underline{A} \cdot \underline{B} \rangle$ représentent des tenseurs construits à partir des vecteurs $\underline{A}$ et $\underline{B}$. Le produit scalaire de deux tenseurs donne par exemple :

$$\langle \underline{L}_n \cdot \underline{L}_n \rangle \langle \underline{k} \cdot \underline{k}' \rangle = (\underline{L}_n \cdot \underline{k}) (\underline{L}_n \cdot \underline{k}') - 1/3 L(L+1) (\underline{k} \cdot \underline{k}') \quad (5)$$

On constate donc que les termes en λ_2 et λ_3 sont anti-symétriques pour un échange des vecteurs d'onde $\underline{k}$ et $\underline{k}'$ et qu'ils peuvent donner lieu à une diffusion gauche au sens décrit dans le paragraphe précédent.

Dans le cas particulier des terres rares 4f, le moment orbital total $\underline{J} = \underline{L} + \underline{S}$ peut être considéré comme constante du mouvement et l'hamiltonien^[4] prend la forme :

$$\begin{aligned}
H = & -1/N \sum_{\underline{k}, \underline{k}', n} e^{i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_n} a_{\underline{k}}^* a_{\underline{k}} \{2(g_J-1) \underline{J}(\underline{k}, \underline{k}') \underline{\sigma} \cdot \underline{J}_n \\
& + i \lambda'_1 \underline{J}_n \cdot (\underline{k} \times \underline{k}') + i \lambda'_2 \langle \underline{J}_n \cdot \underline{J}_n \rangle \times (\underline{k} \times \underline{k}') \cdot \underline{\sigma} \rangle \\
& + \lambda'_3 \langle \underline{J}_n \cdot \underline{J}_n \rangle \times \langle \underline{k} \cdot \underline{k}' \rangle + \lambda'_4 (\underline{J}_n \cdot \underline{\sigma}) (\underline{k} \cdot \underline{k}') \\
& + \lambda'_5 ((\underline{\sigma} \times \underline{k}) (\underline{k}' \times \underline{J}_n) + (\underline{\sigma} \times \underline{k}') (\underline{k} \times \underline{J}_n)) \\
& + \lambda'_6 \langle \underline{k} \underline{k}' \underline{\sigma} \rangle \times \langle \underline{J}_n \underline{J}_n \underline{J}_n \rangle \}
\end{aligned} \tag{6}$$

Kondo a calculé la conductivité électrique et la résistivité de Hall en ne considérant que le terme d'échange spin-spin et le terme antisymétrique en λ'_1 .

Par la suite, Giovannini^[9] a inclus également le second terme antisymétrique en λ'_2 . Il obtient alors pour la probabilité de transition antisymétrique calculée au 2ème ordre, la somme de deux contributions :

$$\begin{aligned}
W_{\pm}^{(2)}(\underline{k}, \underline{k}') = & \pi^2/N \delta(E_{\pm}(\underline{k}) - E_{\pm}(\underline{k}')) J_{\text{ex}}^2 (g_J-1)^2 \rho_{\pm}/N^2 \cdot (\underline{k} \times \underline{k}')_z \\
& \times \{ \lambda'_1 M_3 \pm \lambda'_2 M_4/2 \}
\end{aligned} \tag{7}$$

où $\rho_{\pm}$ est la densité d'états au niveau de Fermi relative à chacune des directions de spin et où :

$$M_3 = \langle (J_z - \langle J_z \rangle)^3 \rangle \quad (8)$$

$$M_4 = \langle (J_z - \langle J_z \rangle)^2 \cdot (J_z^2 - \langle J_z^2 \rangle) \rangle \quad (9)$$

z représentant la direction d'aimantation du système ferromagnétique. En admettant qu'il n'y a pas de corrélation entre des diffusions à des sites différents, les grandeurs moyennes M_3 et M_4 peuvent se calculer facilement dans l'approximation du champ moléculaire :

$$M_3 = -J^3 B_J''(x) = -J^3 f_1(T/T_C) \quad (10)$$

$$M_4 = J^4 (B_J''''(x) + 2 B_J''(x) \cdot B_J(x) + 2 B_J'^2(x)) = J^4 f_2(T/T_C) / B_J(x) \quad (11)$$

où apparaissent la fonction de Brillouin $B_J(x)$ et ses dérivées par rapport à x :

$$B_J(x) = \sigma, \quad x = 3JT_C \sigma / T(J+1) + g_{J_B} \mu_B J H_{\text{ext}} / k_B T \quad (12)$$

σ étant ici l'aimantation spontanée du ferromagnétique.

Le calcul de la conductivité se fait de manière classique à partir de l'équation de transport de Boltzmann^{[8], [9]} et la résistivité de Hall s'exprime finalement par :

$$\rho_H^{\text{ex}} = a_1 f_1(T/T_C) + a_2 f_2(T/T_C) \quad (13)$$

avec :

$$a_1 = - (m^2/e^2 N) (\pi^2 J^3/3) (\rho/N) J_{ex}^2 (g_J - 1)^2 k_F^2 \lambda'_1 \quad (14a)$$

$$a_2 = - (m^2/e^2 N) (\pi^2 J^5/2) (\rho/N) J_{ex}^3 (g_J - 1)^3 (k'_F/k_F + 5\rho'/4\rho) k_F^2 \lambda'_2 \quad (15a)$$

où $k'_F = (dk/d\varepsilon)_{\varepsilon_F}$, $\rho' = (d\rho/d\varepsilon)_{\varepsilon_F}$

Dans l'approximation des électrons libres, a_1 et a_2 deviennent :

$$a_1 = - (3\pi^2 m z / 8 N n e^2) (J_{ex}/E_F)^2 (g_J - 1)^2 J^3 k_F^2 \lambda'_1 \quad (14b)$$

$$a_2 = - (27\pi^2 m z / 64 N n e^2) (J_{ex}/E_F)^3 (g_J - 1)^3 J^5 k_F^2 \lambda'_2 \quad (15b)$$

z et N étant respectivement le nombre d'électrons de conduction et de ions magnétiques par volume unité.

La dépendance en température vient des fonctions f_1 et f_2 dont la fig. 1 donne l'allure dans le domaine ferromagnétique pour le cas $J = 6$.

Revenons à l'hamiltonien (6) de Kondo et écrivons de façon explicite les paramètres λ'_1 et λ'_2 des deux termes antisymétriques ⁸ :

$$\lambda'_1 = (F_2/2k_F^2) (2-g_J) \quad (16)$$

$$\lambda'_2 = (2c_2 F_2/k_F^2) (g_J-1) (2-g_J) \quad (17)$$

F_2 est une fonction de diverses intégrales d'échange et c_2 est un paramètre dépendant de la configuration de la couche incomplète du ion magnétique et donc de l'élément considéré.

Il est alors possible d'évaluer l'importance relative des contributions en a_1 et en a_2 de (13) prévues par le modèle ; on a :

$$a_2/a_1 = (9/8) (J_{ex}/E_F) J^2 (g_J-1) (\lambda'_2/\lambda'_1) = p \cdot (J_{ex}/E_F) \quad (18)$$

Les valeurs de p pour la série des ions TR^{3+} ainsi que les différents nombres quantiques de leur état fondamental sont indiquées au tableau II-1. Si le rapport J_{ex}/E_F peut être considéré comme constant pour la série des terres rares ou pour une série de composés isostructuraux comme $TRAl_2$, p devrait refléter approximativement la variation de a_2/a_1 à travers la série.

Deux remarques importantes peuvent être faites au sujet de ce modèle :

- 1) il n'y a pas de diffusion gauche par des ions magnétiques de moment orbital nul (Gd, Eu) .

	S	L	J	g_J	c_2	λ_2'/λ_1'	p
Ce	1/2	3	5/2	6/7	1	-4/7	+0,57
Pr	1	5	4	4/5	1/2	-2/5	+1,44
Nd	3/2	6	9/2	8/11	1/3	-4/11	+2,26
Pm	2	6	4	3/5	1/4	-2/5	+2,88
Sm	5/2	5	5/2	2/7	1/5	-4/7	+2,87
Eu	3	3	0	0	1/6	-2/3	-
Gd	7/2	0	7/2	2	-	-	-
Tb	3	3	6	3/2	-1/6	-1/3	-6,75
Dy	5/2	5	15/2	4/3	-1/5	-4/15	-5,63
Ho	2	6	8	5/4	-1/4	-1/4	-4,50
Er	3/2	6	15/2	6/5	-1/3	-4/15	-3,38
Tm	1	5	6	7/6	-1/2	-1/3	-2,25
Yb	1/2	3	7/2	8/7	-1	-4/7	-1,13

c_2 calculé par Kondo, réf. [8] - Tableau II-1

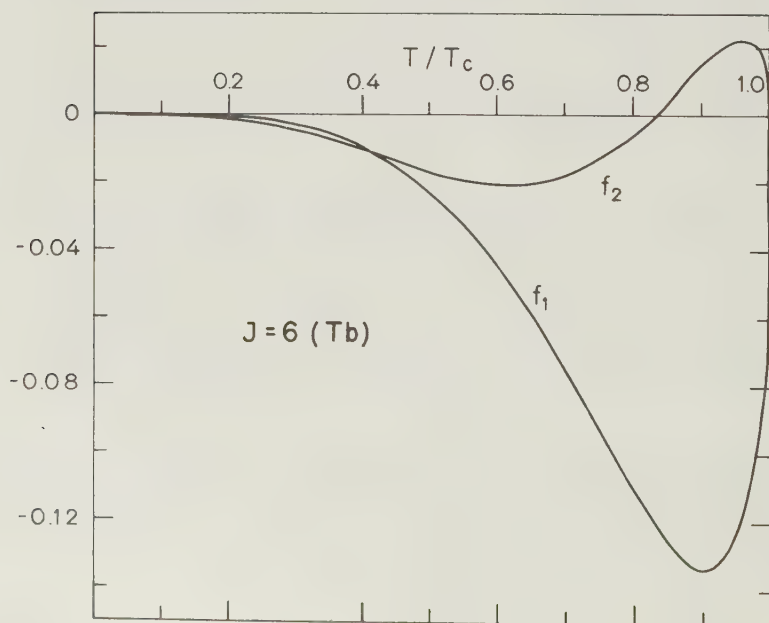


Figure II-1 . Dépendance en température des fonctions f_1 et f_2 dans le domaine ferromagnétique.

- 2) la diffusion gauche dépend du désordre magnétique (M_3, M_4) et la variation en fonction de la température est donnée par les fonctions f_1 et f_2 . On constate donc que si le terme en a_2 est dominant, la résistivité de Hall extraordinaire peut présenter un changement de signe. Ce fait a été observé expérimentalement pour Tb et Dy^[10] pour lesquels le modèle prévoit effectivement la plus forte contribution en a_2 .

Ainsi donc le modèle de Kondo permet une description satisfaisante de l'effet Hall pour certaines terres rares.

On se heurte toutefois à une difficulté avec le cas de Gd^[9] dont l'effet Hall extraordinaire est particulièrement important alors que pour $L = 0$, le modèle ne prévoit aucun effet.

La dépendance en température de ρ_H^{ex} a très clairement un comportement en $M_3 = \langle (J_z - \langle J_z \rangle)^3 \rangle$.

Il est bon ici de faire la remarque suivante : le seul comportement en fonction de la température ne permet pas nécessairement de déduire les types d'interactions à l'origine de l'effet ; nous avons vu plus haut comment le calcul de la probabilité de transition $W(\underline{k}, \underline{k}')$ au 2ème ordre à l'approximation de Born faisait apparaître des produits triple d'éléments de matrice du potentiel diffuseur (éq. 3) ; suivant qu'un, deux ou trois parmi ces éléments de matrice font intervenir le moment magnétique du ion diffuseur, $W(\underline{k}, \underline{k}')$ dépendra d'expressions du type^[11] :

$$\sum_n m_n \exp\{i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_n\}$$

$$\sum_{n,r} m_n \cdot m_r \exp\{i((\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_n + (\underline{k}'-\underline{k}) \cdot \underline{R}_r)\}$$

$$\sum_{n,r,s} m_n \cdot m_r \cdot m_s \exp\{i((\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_n + (\underline{k}'-\underline{k}) \cdot \underline{R}_r + (\underline{k}'-\underline{k}'') \cdot \underline{R}_s)\}$$
(19)

où m est le nombre quantique magnétique du ion n , r ou s . En l'absence de corrélations entre les différents moments magnétiques et lorsque ceux-ci occupent les sites d'un réseau périodique les sommations peuvent se faire aisément et l'on obtient^{[11], [12]}:

$$M_{\alpha} = N \langle (m - \langle m \rangle)^{\alpha} \rangle \quad (20)$$

On voit donc que des interactions de nature différente peuvent éventuellement donner lieu à une dépendance en température identique.

Notons enfin que les hypothèses faites (pas de corrélations, champ moléculaire) doivent probablement être prises en défaut lorsqu'on a affaire à un ferromagnétique réel. A basse température en particulier des déviations dues aux magnons peuvent éventuellement être mises en évidence^[13].

III. LE PROBLEME DU GADOLINIUM

Comme nous venons de le voir, le modèle de Kondo ne permet pas d'expliquer l'effet Hall extraordinaire du Gd et il faut donc trouver d'autres mécanismes.

- 1) Maranzana^[12] a considéré l'effet du champ magnétique, dû à l'existence d'un spin $\underline{S}$, sur le moment orbital $\underline{l}$ que l'électron de conduction est susceptible d'acquérir temporairement lors de la collision. Un tel couplage spin-orbite extrinsèque résulte de la transformation relativiste entre champ magnétique et champ électrique alors que dans le modèle de Kondo, on considère l'interaction électrostatique entre électrons de conduction et ion magnétique.

Maranzana obtient un opérateur de la forme :

$$H(\underline{k}, \underline{k}') \sim \sum_n e^{i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_n} \underline{S}_n \cdot (\underline{k} \times \underline{k}') \quad (21)$$

et tenant compte également de l'échange spin-spin habituelle, il arrive à :

$$\rho_H = (3/ec) (N/V) (m/\hbar^2) J_{ex}^2 (\sin k_F a / a E_F) g \mu_B S^3 \langle (S_z - \langle S_z \rangle)^3 \rangle \quad (22)$$

Le résultat donne bien la dépendance en température observée pour Gd mais l'ordre de grandeur apparaît sensiblement trop faible pour que ce mécanisme seul soit à l'origine de l'effet Hall.

- 2) La question a été abordée de façon différente par Kondo^[14] qui propose une interaction de mélange entre niveau 4f et la bande de conduction ; un électron de conduction peut être capturé temporairement sur une orbitale 4f du ion Gd^{3+} et le couplage spin-orbite dans cet état intermédiaire rend la diffusion asymétrique.

Une diffusion résonante de ce type suppose que les niveaux 4f soient proche de l'énergie de Fermi E_F et implique en outre un couplage spin-spin antiparallèle et par conséquent une constante d'échange négative.

Autre point important, pour obtenir effectivement un effet de diffusion gauche, il est nécessaire de supposer que le potentiel d'interaction de mélange V_{s-f} est non sphérique.

Cela acquis, Kondo obtient en calculant le couplage spin-orbite comme perturbation au 3ème ordre, une partie antisymétrique pour l'hamiltonien de diffusion :

$$H^{(a)} = 1/N \sum_{\underline{k}, \underline{k}', n} e^{i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_n} iA_1 \{ 3S_{-n} \cdot (\underline{k}' \times \underline{k}) - 2S_{nz} (\underline{k}' \times \underline{k})_z \} a_{\underline{k}}^* a_{\underline{k}'} \quad (23)$$

avec :

$$A_1 = \lambda V_1^2 / S \{ 1/(E_- - E_F)^2 - 1/2(E_F - E_+)^2 \} \quad (24)$$

où V_1 dépend de l'intensité de la partie axiale du potentiel d'interaction V_{s-f} , λ est le couplage spin-orbite d'un niveau $4f$, E_+ et E_- étant respectivement les énergies de l'état intermédiaire tétravalent et divalent du ion Gd .

A nouveau, il s'agit d'inclure l'échange direct spin-spin et la résistivité de Hall est obtenue :

$$\rho_H = (27\pi^4 n / 24e^2 k_F) (3A_1 J_{ex} / E_F^2) \langle (S_z - \langle S_z \rangle)^3 \rangle \quad (25)$$

où J_{ex} est donc l'intégrale d'échange habituelle (positive).

Ici encore, la dépendance en température correcte est obtenue et selon Kondo, les valeurs des paramètres permettant de reproduire la résistivité de Hall observée sont consistantes avec l'existence d'un niveau Gd^{3+} au-dessous et proche du niveau de Fermi E_F .

A ce point de la discussion, nous pouvons dégager les quelques points suivants :

- a) l'asymétrie de diffusion à l'origine d'un effet Hall extraordinaire est une mesure de diverses interactions faisant intervenir l'état orbital des électrons de conduction.
- b) dans des modèles "localisés", ces diffusions asymétriques dépendent du désordre magnétique du système.
- c) le modèle traité par Kondo pour lequel les termes asymétriques de l'interaction dépendent de couplage entre moments orbitaux du type $\underline{L.L}$ peut donner une description satisfaisante de l'effet Hall des terres rares possédant un moment orbital non nul.
- d) le cas particulier de Gd montre que d'autres mécanismes interviennent.

IV. FORMULATION GENERALE DE L'INTERACTION ENTRE MOMENTS LOCALISES ET ELECTRONS DE CONDUCTION

La description détaillée de l'interaction entre électrons de conduction et ions magnétiques est un problème particulièrement complexe. Nous avons vu comment les mécanismes de diffusion asymétrique reflètent précisément l'existence de termes autres que l'interaction d'échange $- J_{\text{ex}} \underline{s.s}$; dans cette optique, il est bon d'examiner quelques manières possibles de traiter les divers termes supplémentaires de l'interaction.

Nous noterons en particulier le travail de Hirst^[15] qui

part du modèle de Anderson :

$$H_{\text{mix}} = \sum_{\underline{k}, \underline{\sigma}, m} (V_{\underline{k}d} a_{m\sigma}^* c_{\underline{k}m\sigma} + V_{\underline{k}d}^* c_{\underline{k}m\sigma}^* a_{m\sigma}) \quad (26)$$

Traitant cette interaction comme perturbation de la configuration $3d^n$ des éléments de transition, il obtient une interaction effective qui est projetée sur le multiplet fondamental L, S puis sur les niveaux fondamentaux appropriés du champ cristallin ou de l'interaction spin-orbite. Projetée sur le niveau fondamental L, S l'interaction apparaît comme une somme de produits scalaires d'opérateurs de moment angulaire et de spin :

$$H_{sd} = J_S \underline{S} \cdot \underline{S} + J_L \underline{L} \cdot \underline{L} + J_{LS} (\underline{L} \cdot \underline{L}) (\underline{S} \cdot \underline{S}) + \dots \quad (27)$$

où $\underline{l}, \underline{s}$ se rapportent aux électrons de conduction et $\underline{L}, \underline{S}$ aux ions magnétiques $3d$ et où les constantes de couplage $J_S, J_L, J_{LS} \dots$ peuvent être d'importance comparable.

Si l'on se restreint par exemple à une seule valeur du moment orbital $\underline{l}$ et que l'on caractérise le moment magnétique localisé par son moment angulaire total J , on peut construire de façon tout à fait générale un hamiltonien de symétrie sphérique semblable à (27) en formant une somme d'invariants avec des coefficients arbitraires.

Giovannini^[16] a considéré un hamiltonien construit de cette manière :

$$H_{sf} = V_0 - J_{\text{ex}} \underline{\sigma} \cdot \underline{J} + \lambda^{(1)} (\underline{l} \cdot \underline{J}) + \lambda^{(2)} (\underline{l} \cdot \underline{J}) (\underline{\sigma} \cdot \underline{J}) + \lambda^{(3)} (\underline{l} \cdot \underline{J})^2 + \dots \quad (28)$$

Dans le cas de la base choisie, le polynôme est limité de façon à ce que les puissances les plus élevées des termes en $\underline{J}$ et en $\underline{l}$ soient respectivement $2J$ et $2l$.

On peut remarquer que le modèle de Kondo^[8] correspond à une forme générale de ce type dans une base particulière et pour $l = 1$.

Giovannini a traité le problème de la diffusion gauche par une impureté magnétique en restreignant la forme (28) à :

$$H_{sf} = V_0 - J_{ex} \underline{\sigma} \cdot \underline{J} + \lambda^{(1)} \underline{l} \cdot \underline{J} \quad (29)$$

où V_0 représente le potentiel de contraste de charge de l'impureté et où le dernier terme (dans le cas $l = 1$) est équivalent au terme antisymétrique en λ_1' de l'hamiltonien de Kondo (équ. 6)

$$\langle \underline{k}', \underline{\sigma}' | \lambda^{(1)} \underline{l} \cdot \underline{J} | \underline{k}, \underline{\sigma} \rangle \rightarrow i(\lambda/k_F^2) (\underline{k}' \times \underline{k}) \cdot \underline{J} \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (30)$$

Le calcul de la conductivité électrique a été fait par une technique particulière de fonction de corrélation permettant de calculer les contributions des processus avec renversement de spin, ce qui présente des difficultés par la méthode habituelle d'équation de transport.

L'effet de la diffusion gauche apparaît, dans le résultat de Giovannini, comme un champ magnétique effectif agissant sur l'orbite des électrons de conduction :

$$\begin{aligned}
\omega_{\pm} = \omega_C + (4^{-2} c_i \lambda / 3 E_F^2) \{ V_O^2 \langle J_Z \rangle + J_{ex}^2 \langle J_Z^3 \rangle + 2 V_O J_{ex} \langle J_Z^2 \rangle \\
+ (J_{ex}^2 / 3 (1 + e^{\pm \beta \omega_i})) (\langle J_Z \rangle (J(J+1) - 1) - \langle J_Z^3 \rangle \\
+ (2 \langle J_Z^2 \rangle - J(J+1))) \}
\end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned}
\tau_{\pm}^{-1} = \tau_O^{-1} + (3 \pi c_i / E_F) \{ V_O^2 + (2 J_{ex}^2 J(J+1) / (1 + e^{\pm \beta \omega_i})) \\
+ \langle J_Z \rangle (2 J_{ex} V_O + 2 J_{ex}^2 / (1 + e^{\pm \beta \omega_i})) \\
+ \langle J_Z^2 \rangle (J_{ex}^2 + 2 \lambda^2 / 3 - 2 J_{ex}^2 / (1 + e^{\pm \beta \omega_i})) \}
\end{aligned} \quad (32)$$

où $\omega_C = eH/mc$ = fréquence cyclotron

τ_O = temps de relaxation relatif à d'autres mécanismes.

et où les $\langle J_Z^a \rangle$ représentent des moyennes thermiques de la composante du moment orbital du ion magnétique dans la direction de polarisation z .

La diffusion gauche apparaît proportionnelle à la concentration des ions magnétiques c_i et linéaire dans le paramètre λ de couplage orbital (en fait, on n'a retenu que les contributions linéaires en λ ce qui vient à supposer $\lambda \ll J_{ex}, V_O$).

Finalement, la résistivité de Hall s'exprime à partir des éléments du tenseur de magnéto-conductivité :

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \sum_{\sigma} (ne^2/2m) (\tau_{\sigma}^{-1}/\tau_{\sigma}^{-2} + \omega_{\sigma}^2) \\ \rho_H &= \sigma_{xy} / \sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2 \\ \sigma_{xy} &= - \sum_{\sigma} (ne^2/2m) (\omega_{\sigma}/\tau_{\sigma}^{-2} + \omega_{\sigma}^2)\end{aligned}\quad (33)$$

Calculée globalement à partir des expressions ci-dessus avec les temps de relaxation τ_{σ} et les fréquences ω_{σ} données par (31) et (32), la résistivité de Hall contient :

- l'effet extraordinaire, conséquence de l'interaction (29).
- l'effet Hall ordinaire, conséquence de la force de Lorentz sur les électrons de conduction.
- l'effet de spin^[17], conséquence de l'existence de temps de relaxation différents pour les électrons de spin σ_+ et σ_- .

V. CONCLUSION

Nous avons vu dans ce chapitre comment un mécanisme de diffusion asymétrique peut se produire et être à l'origine d'un effet Hall extraordinaire.

En considérant essentiellement le cas des terres rares, nous avons examiné principalement le type d'interaction électrons de conduction - ions magnétiques traité par Kondo^[8] où les asymétries de diffusion sont dues à la répartition de charge non-sphérique de la couche 4f de la terre rare.

Ce modèle représente une possibilité parmi d'autres et l'on peut construire une forme générale d'interaction s-f (s-d) en

fabriquant des invariants à partir des opérateurs $\underline{J}$, $\underline{\ell}$, $\underline{s}$, ... soumis à certaines conditions de symétrie.

Giovannini^[16] a considéré un cas simple d'une telle forme et a calculé la diffusion gauche par un ion magnétique isolé en utilisant une méthode particulière permettant entre autre d'inclure les contributions avec renversement de spin à la diffusion gauche.

VI. REFERENCES

- [1] J.M. LUTTINGER, Phys. Rev. 112, 739 (1958)
- [2] J. SMIT, Physica 21, 877 (1955) ; 24, 39 (1958)
- [3] C.M. HURD, Contemp. Phys. 16, 517 (1975)
Electrons in metals, Wiley Interscience (1975)
- [4] A. FERT, A. FRIEDERICH, Phys. Rev. B13, 397 (1976)
A. FRIEDERICH, Thèse, Orsay (1972)
- [5] L. BERGER, Phys. Rev. B2, 4559 (1970) ; Phys. Rev. B5,
1862 (1972)
- [6] S.K. LYO, T. HOLSTEIN, Phys. Rev. Lett. 29, 423 (1972)
- [7] P. NOZIERES, C. LEWINER, J. de Physique 34, 901 (1973)
- [8] J. KONDO, Prog. of Theor. Phys. 27, 772 (1962)
- [9] B. GIOVANNINI, Phys. Lett. 36A, 381 (1971)
Comptes rendus de la Conf. sur l'effet Hall extraordinaire,
St-Cergue (1973)
- [10] J.J. RHYNE, J. Appl. Phys. 40, 1001 (1969) ; Phys. Rev. 172,
523 (1968)
- [11] F.E. MARANZANA, J. Phys. Chem. Solids 31, 2245 (1970)
- [12] F.E. MARANZANA, Phys. Rev. 160, 421 (1967)
- [13] Y. KAGAN, L.A. MAKSIMOV, Sov. Phys. Sol. state 7, 422 (1965)
Y.P. IRKHIN, A.W. VOLOSHINSKII, S. ABELSKI, Phys. stat. sol. 22,
309 (1967)
- [14] J. KONDO, Prog. of Theor. Phys. 28, 846 (1962)
- [15] L.L. HIRST, Z. Physik 244, 230 (1971)
- [16] B. GIOVANNINI, J. Low Temp. Phys. 11, 489 (1973)
- [17] M. TSUJI, J. Phys. Soc. of Japan 14, 686 (1959)

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Première partie : COMPOSES FERROMAGNETIQUES TRAl₂ page 51

- I. Propriétés magnétiques , aimantation .
- II. Séparation de l'effet Hall extraordinaire dans le domaine ferromagnétique .
- III. Résistivité de Hall extraordinaire : analyse en fonction du désordre magnétique .
- IV. Possibilité d'une diffusion résonante? Application à GdAl₂ .
- V. Comportement de la résistivité de Hall à basse température.
- VI. Existence possible d'un niveau virtuel 5d non magnétique.
- VII. Discussion .
- VIII. Références .

Deuxième partie : LES COMPOSES INTERMETALLIQUES DU CERTUM page 90

- I. Introduction , propriétés générales .
- II. Résultats expérimentaux .
- III. Discussion .
- IV. Références .

Première partie : COMPOSES FERROMAGNETIQUES TR-Al_2 .

I. PROPRIETES MAGNETIQUES, AIMANTATION DES TR-Al_2

L'analyse de l'effet Hall des métaux ferromagnétiques nécessite une bonne connaissance de leurs propriétés magnétiques et de leur aimantation en particulier afin de pouvoir d'abord séparer la contribution extraordinaire de la contribution ordinaire et discuter le comportement de la première.

De ce point de vue, les composés TR-Al_2 ont été largement étudiés ces dernières années [1] à [4]. L'aimantation des composés dont la TR possède un moment orbital présente une importante anisotropie et le moment magnétique observé se trouve partiellement bloqué par rapport à la valeur du moment magnétique du ion libre. Ce comportement s'explique de façon satisfaisante à partir d'un modèle simple de champ moléculaire isotrope et de champ cristallin cubique. Le tableau III-1 indique les directions de facile aimantation et la valeur du moment magnétique observé dans ces directions à 4,2K pour les composés qui nous concernent.

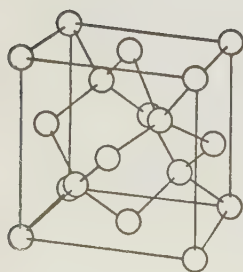
Gd-Al_2 ne présente pas d'anisotropie et pour Tb-Al_2 l'effet du champ cristallin sur la valeur du moment magnétique est faible et l'aimantation spontanée est peu différente d'une courbe de Brillouin avec $J = 6$.

En définitive, seuls Pr-Al_2 et Nd-Al_2 nécessiteront de tenir compte de l'effet du champ cristallin.

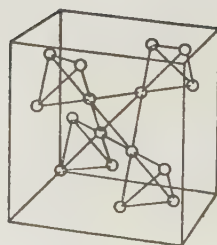
- TR-Al_2 : phase de Laves cubique de type MgCu_2 , groupe d'espace $\text{fd}3\text{m}$.
- 8 formules par maille élémentaire a^3 .
- Les ions TR^{3+} forment la maille magnétique de structure diamant.

	aimantation facile	$\langle \mu \rangle_{4,2\text{K}}$	$g_{\text{J}} \cdot \text{J}$
PrAl_2 (1)	$\langle 100 \rangle$	2,88 $ \mu_{\text{B}} $	3,20 $ \mu_{\text{B}} $
NdAl_2 (2)	$\langle 100 \rangle$	2,60	3,28
GdAl_2 (3)	-	7,10	7
TbAl_2 (1), (4)	$\langle 111 \rangle$	9	9

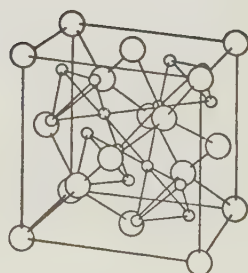
Tableau III-1



Sous-réseau TR



Sous-réseau Al

Structure TR Al_2

II. SEPARATION DE L'EFFET HALL EXTRAORDINAIRE DANS LE DOMAINE FERROMAGNETIQUE

L'effet Hall des ferromagnétiques est couramment analysé à partir de la relation phénoménologique :

$$\rho_H = R_O B + 4\pi R_S M \quad (1)$$

où B est l'induction magnétique dans le cristal et M son aimantation. En fonction du champ magnétique appliqué extérieurement (cf. par ex. réf. (5) chap. 5), on a :

$$B = H_{int.} + 4\pi M \quad (2a)$$

$$H_{int.} = H_e + H_{dés.} = H_e - 4\pi N M \quad (2b)$$

$$\rho_H = R_O \{H_e + 4\pi M(1-N)\} + 4\pi R_S M \quad (2c)$$

où N est le coefficient de désaimantation de l'échantillon, grandeur qui dépend donc de la forme géométrique de celui-ci.

On peut alors procéder de deux manières pour extraire la résistivité de Hall extraordinaire. La première consiste à extrapoler la partie au-dessus de la saturation des isothermes mesurés $\rho_H(H_e)$ vers $B = 0$ c'est-à-dire $H_e + 4\pi M + H_{dés.} = 0$, soit $H_e = -4\pi(1-N)M_{sat.}$.

Cette façon de faire dépend du comportement de ρ_H au-dessus de la saturation qui n'est pas forcément linéaire et, par conséquent,

cette méthode d'extrapolation est bien souvent peu fiable voire même inapplicable.

Par contre, lorsque l'effet extraordinaire est grand, il est pratiquement toujours possible d'observer un coude prononcé pour $H_e = H_{\text{dés.}} = 4\pi N \cdot M_{\text{sat.}}$. Si l'aimantation du cristal est connue, on en déduit le coefficient de désaimantation N de l'échantillon. La relation (2c) prise pour $H_e = H_{\text{dés.}}$ devient :

$$\rho_H = R_O \cdot 4\pi M_{\text{sat}} + \rho_H^{\text{ex}}(M_{\text{sat}}) \quad (3)$$

Le terme ordinaire $R_O \cdot 4\pi M_{\text{sat.}}$ n'est pas nécessairement négligeable et il est alors indispensable de connaître R_O . Tirer R_O à partir de ρ_H au-dessus de la saturation est hasardeux, pour les mêmes raisons invoquées plus haut. Il est préférable, pour autant que le domaine paramagnétique soit accessible expérimentalement, de déterminer R_O en extrapolant la pente initiale $\partial \rho_H / \partial H_e$ (pour $T > T_C$) vers $T \rightarrow \infty$.

En admettant que la valeur de R_O ainsi obtenue est la même et reste constante dans le domaine ferromagnétique, l'on peut alors séparer les deux termes de la relation (3) avec suffisamment de précision, du moins tant que l'effet extraordinaire domine nettement.

Nous avons procédé de cette manière et la fig. 1 montre les valeurs observées de $R = \partial \rho_H / \partial H_e |_{H_e \rightarrow 0}$ en fonction de $1/(T - T_C)$ dans le domaine paramagnétique pour les quatre composés PrAl_2 , NdAl_2 , GdAl_2 et TbAl_2 . Est également indiquée la valeur à température ambiante de R_O pour le composé isostructural LaAl_2 (polycristal).

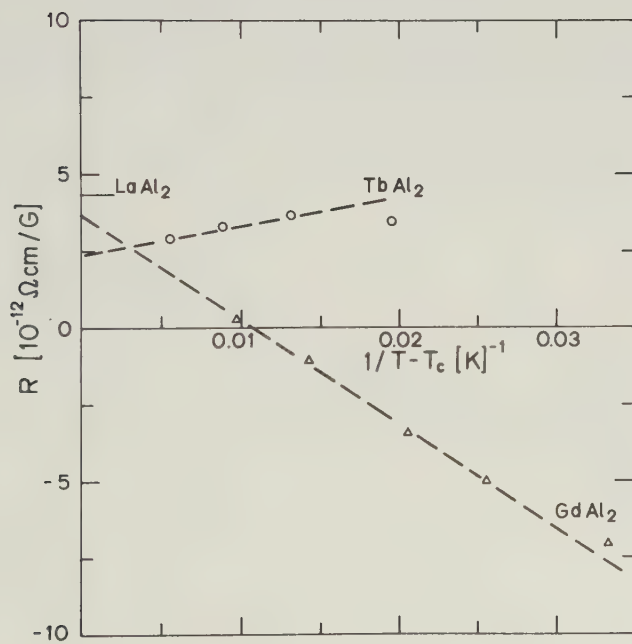
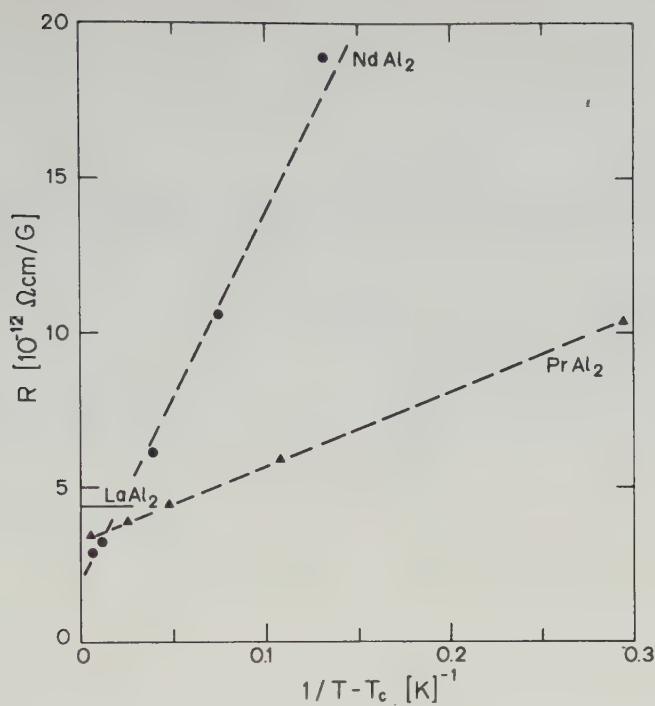


Figure IIII-1 . (a) et (b) : Coefficient de Hall initial R des TRAl_2 dans le domaine paramagnétique.

Précisons que pour les composés magnétiques, il s'agit de monocristaux pour lesquels le champ magnétique H_e est appliqué dans la direction d'aimantation facile mais que le courant lui est dans une direction cristalline arbitraire qui n'est pas la même pour chacun des composés.

Les valeurs du coefficient de Hall ordinaire R_o déduites sont indiquées dans le tableau III-2.

	$PrAl_2$	$NdAl_2$	$GdAl_2$	$TbAl_2$	$LaAl_2$
R_o	+ 3,3	+ 2,2	+ 3,6	+ 2,5	+ 4,3
$\left \frac{\Omega_{cm}}{G} \right \times 10^{-12}$					

Tableau III-2

On remarque donc pour ces composés des valeurs positives de R_o signifiant une conductivité de type trou.

Pour $LaAl_2$ par exemple, on trouve un nombre effectif de porteurs de charge :

$$n^* = 1/R_o \cdot e = 0,98 \text{ trou / formule unité } LaAl_2$$

III. RESISTIVITE DE HALL EXTRAORDINAIRE : ANALYSE EN FONCTION DU DESORDRE MAGNETIQUE

L'ensemble des isothermes $\rho_H(H_e)$ mesurées pour les ferromagnétiques sont représentées aux fig. 2 à 5 . La partie extraordinaire, extraite de la façon indiquée dans le paragraphe précé-

dent, présente la forte croissance attendue en fonction du désordre magnétique du système (fig. 6 à 8).

Pour PrAl_2 , NdAl_2 et GdAl_2 , ρ_H^{ex} atteint un maximum proche de T_C , attestant manifestement d'une dépendance en $M_3 = \langle (J_z - \langle J_z \rangle)^3 \rangle$ (rel. II-8) alors que TbAl_2 montre un changement de signe de ρ_H^{ex} pour environ $T/T_C = 0,7$ tel qu'on peut l'obtenir à partir du 2ème terme antisymétrique du modèle de Kondo :

$$H^{(2)}(\underline{k}', \underline{k}) = i \lambda_2' \langle \underline{J}_n \cdot \underline{J}_{-n} \rangle \langle (\underline{k} \times \underline{k}') \cdot \underline{\sigma} \rangle \quad (4)$$

Nous avons donc tenté d'ajuster ces comportements en fonction des expressions M_3 et M_4 (II-8, II-9) obtenues à partir du modèle de Kondo, en procédant de la façon suivante :

- 1) pour PrAl_2 , NdAl_2 et GdAl_2 , nous avons considéré les isothermes $\rho_H(H_e)$ dans le domaine paramagnétique auxquelles nous avons soustrait la contribution ordinaire et les avons ajustées avec :

$$\rho_H(H_e) = a_1 M_3 \text{ calc.} \quad (5)$$

(pour le calcul de M_3 , M_4 cf. A1) .

Les paramètres a_1 ainsi obtenus ont été utilisés pour calculer la même expression (5) dans le domaine ferromagnétique.

Les figures 9 à 11 montrent les isothermes $\rho_H(H_e)$ observées et calculées pour ces 3 composés et les figures 6 et 7 ρ_H^{ex} calculé et les valeurs expérimentales dans le domaine ferromagnétique.

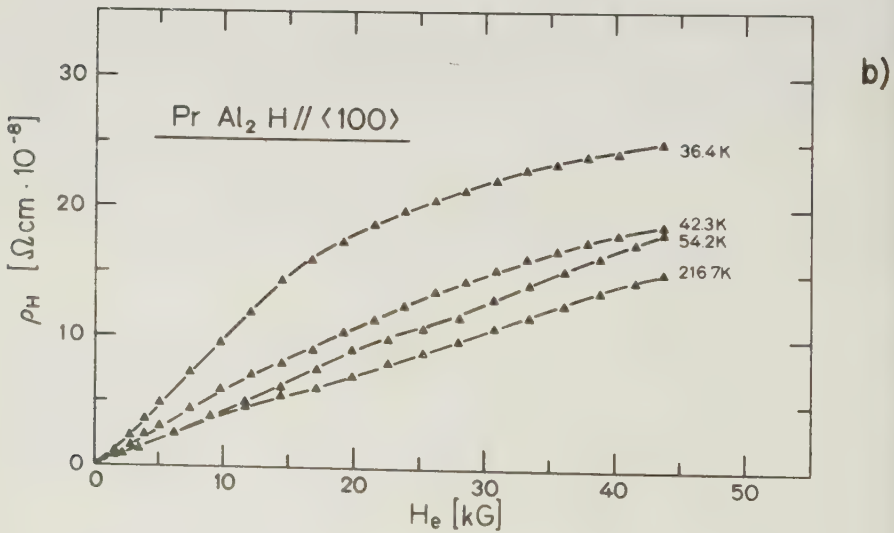
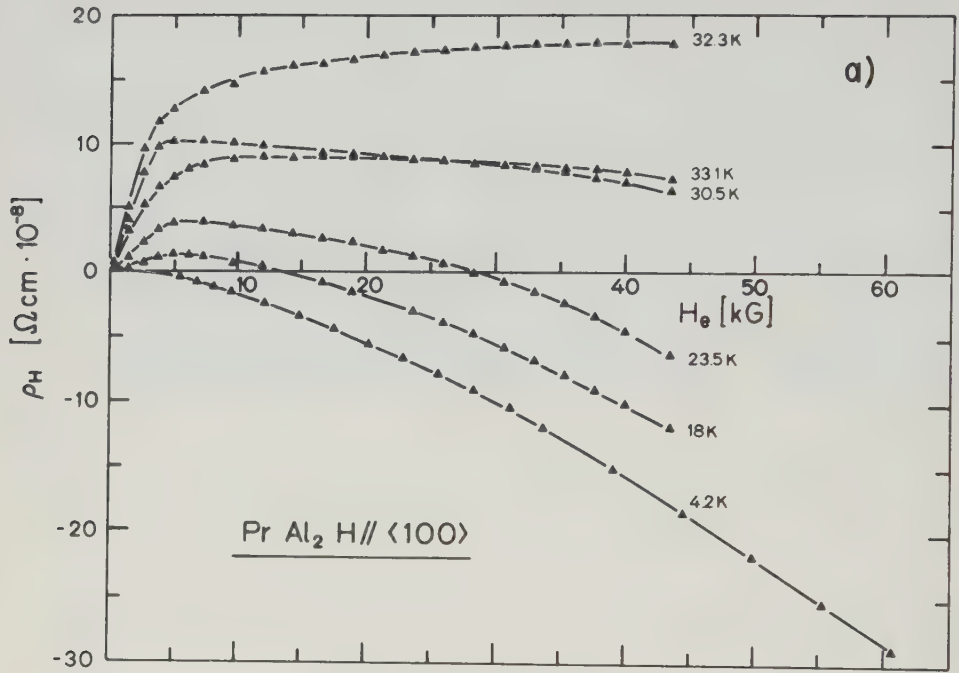
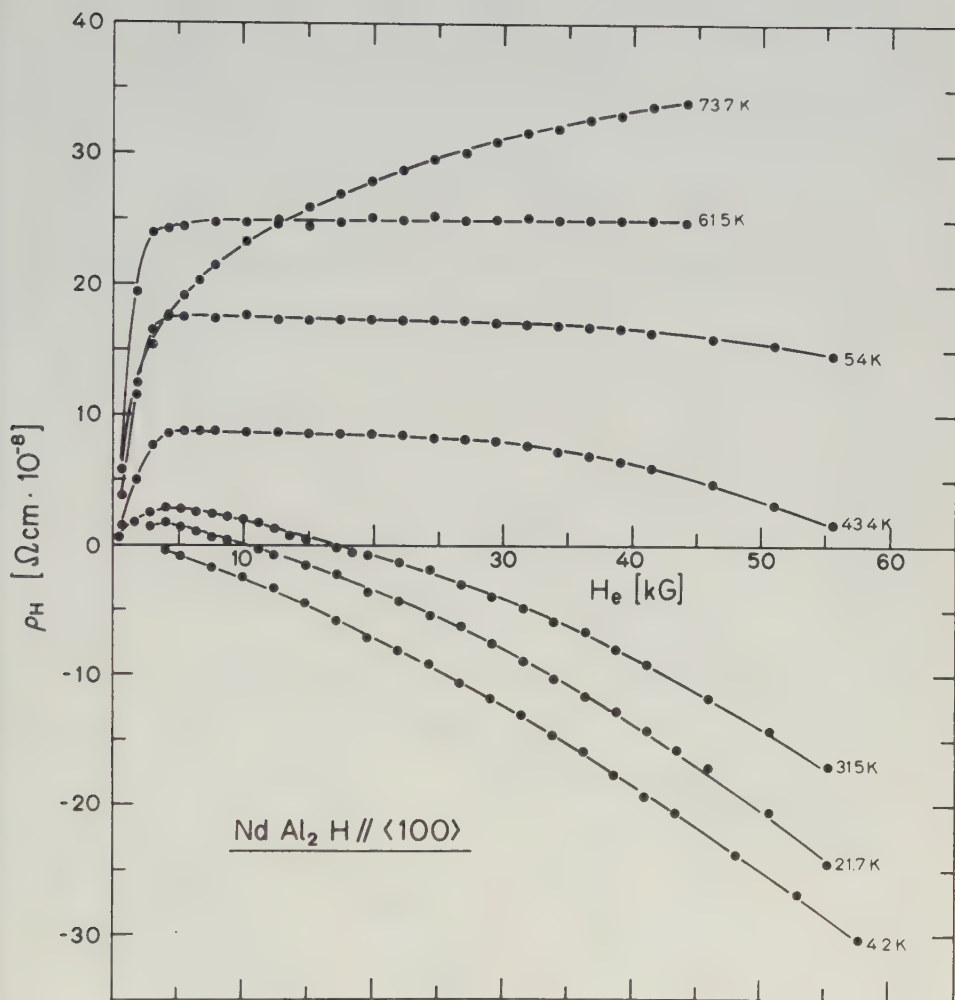
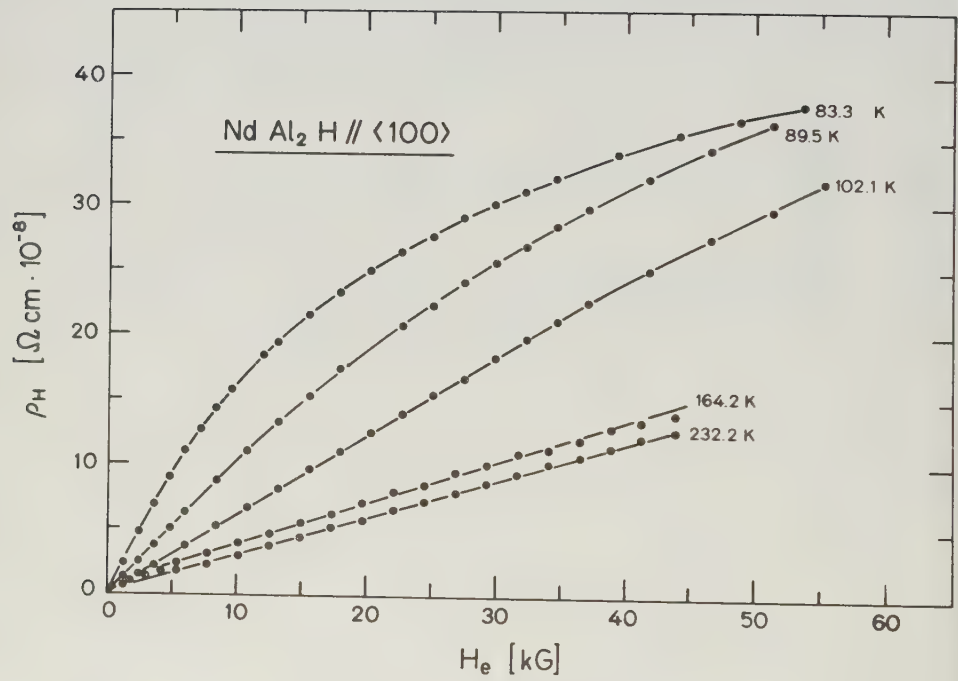


Figure IIII-2 . Résistivité de Hall en fonction du champ magnétique pour PrAl₂ ($T_c = 33 \text{ K}$) .
(a) domaine ferromagnétique (b) domaine paramagnétique



a)

Figure IIII-3 . Résistivité de Hall en fonction du champ magnétique pour NdAl_2 ($T_c = 76 \text{ K}$)
 (a) domaine ferromagnétique (b) domaine paramagnétique



b)

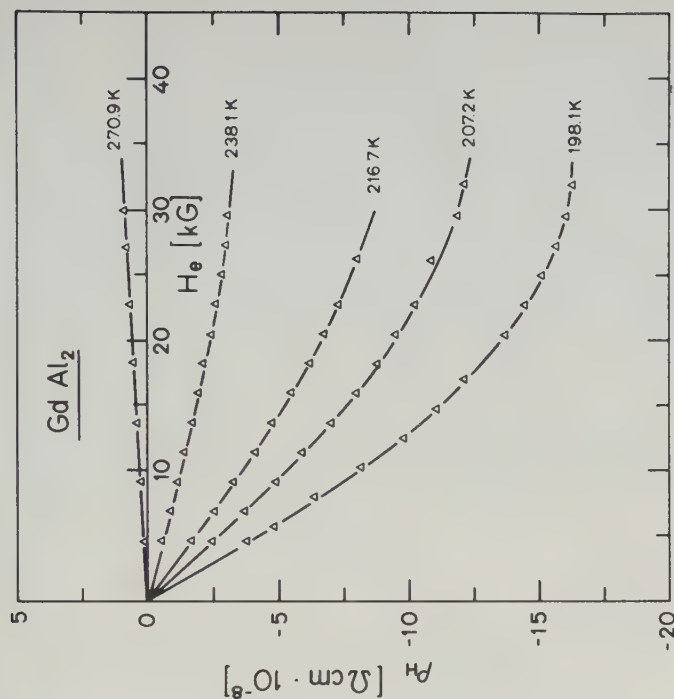
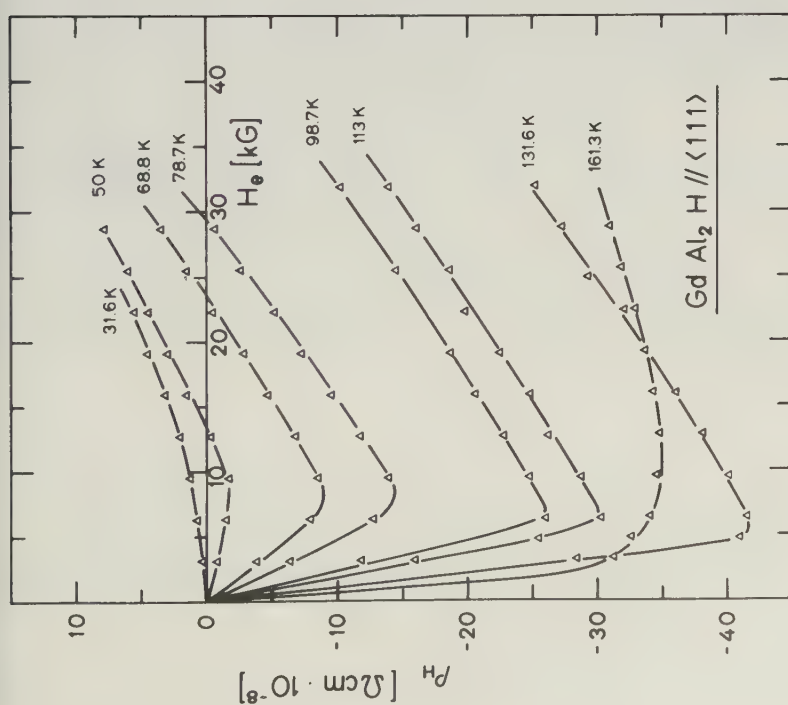
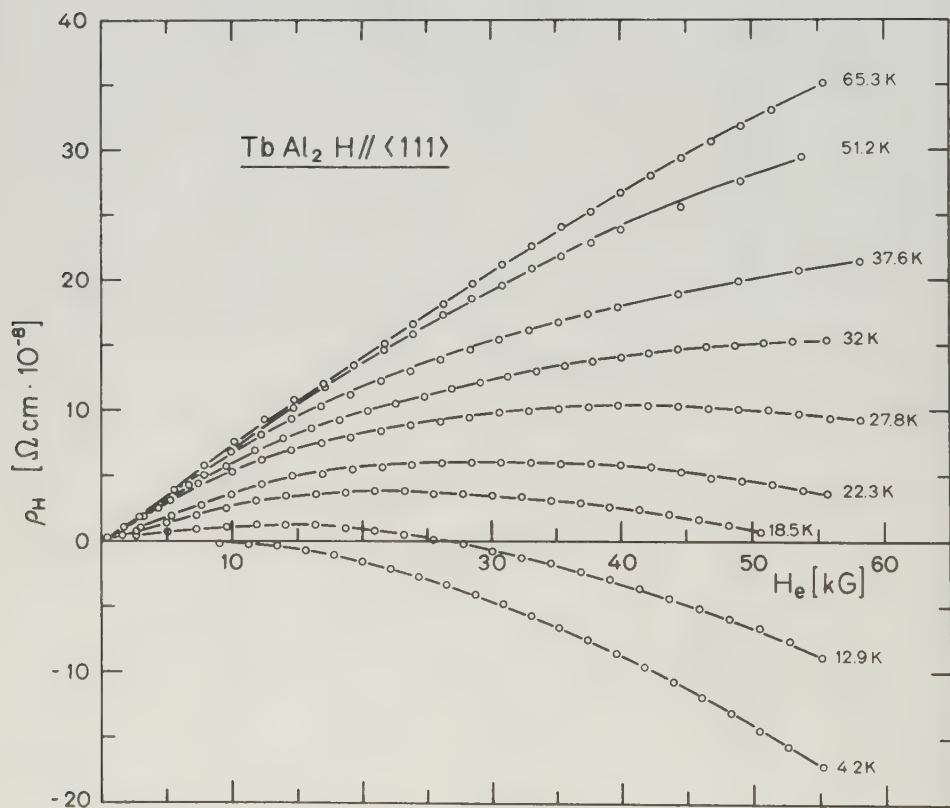


Figure III-4 . Résistivité de Hall en fonction du champ magnétique pour GdAl_2 ($T_C = 168 \text{ K}$)

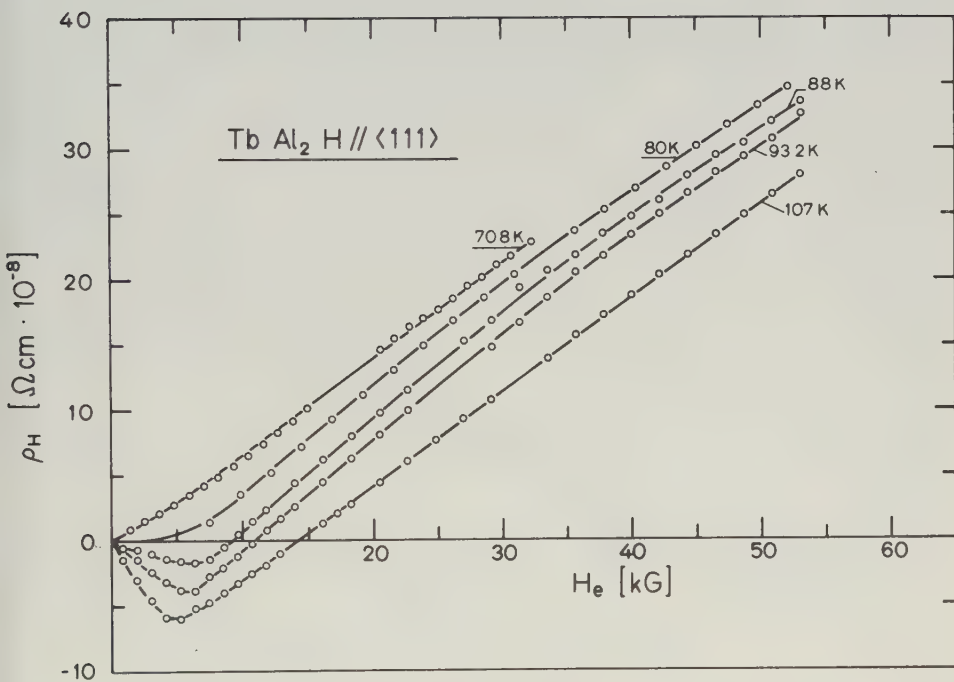
(a) domaine ferromagnétique (b) domaine paramagnétique



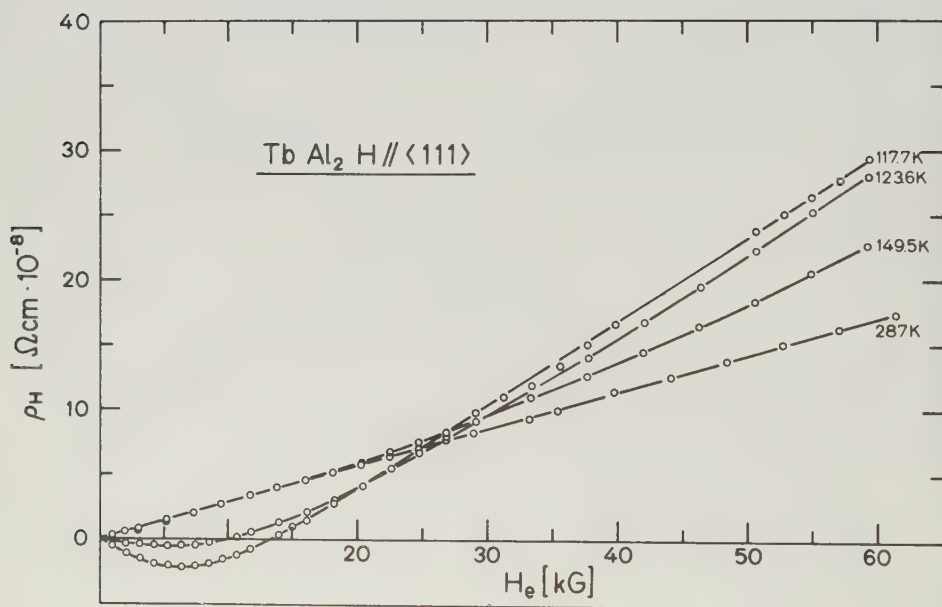
a)

Figure IIII-5 . Résistivité de Hall en fonction du champ magnétique pour TbAl_2 ($T_c = 110 \text{ K}$)

(a), (b) domaine ferromagnétique (c) domaine paramagnétique



b)



c)

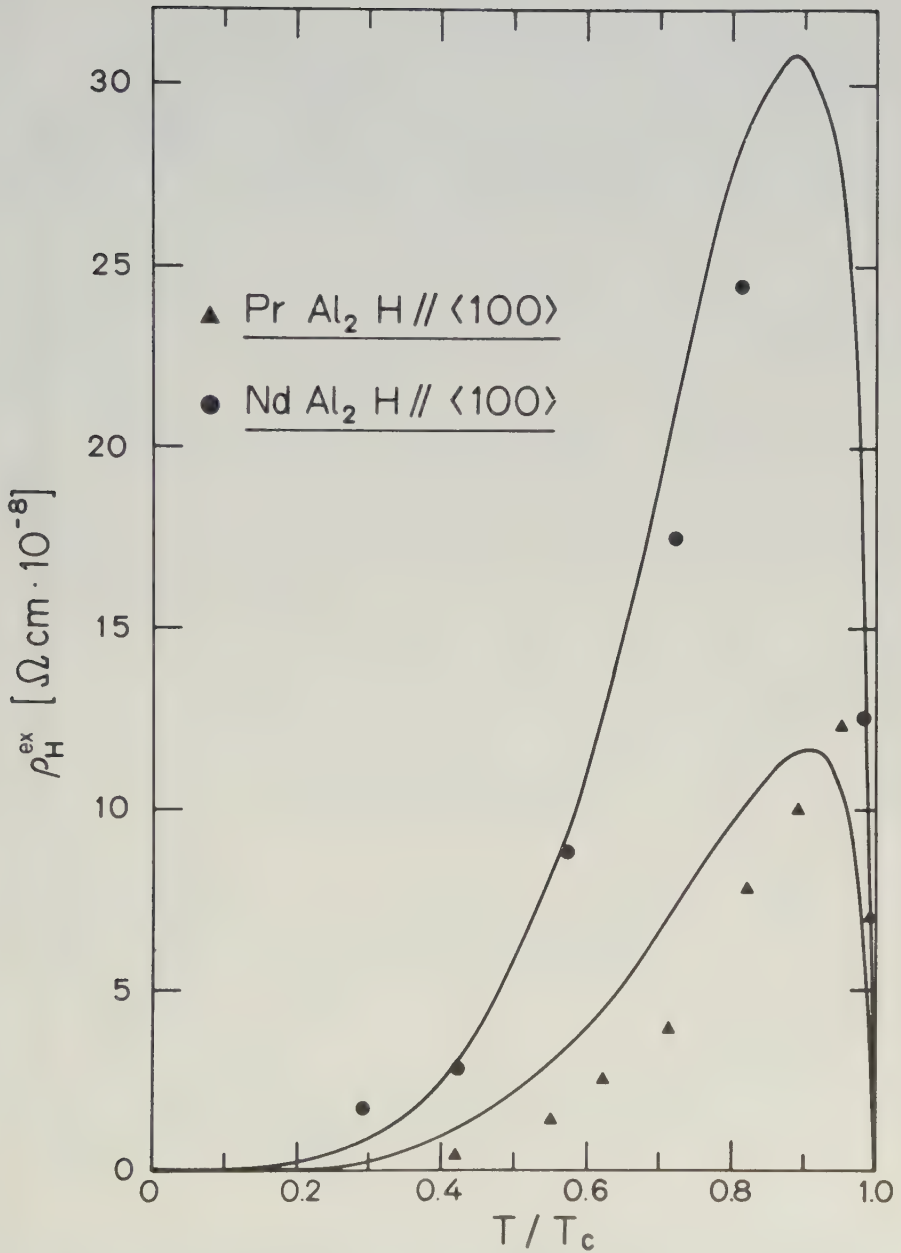


Figure IIII-6 . Résistivité de Hall extraordinaire dans le domaine ferromagnétique. Points expérimentaux et courbes calculées en fonction du désordre magnétique (cf. texte)

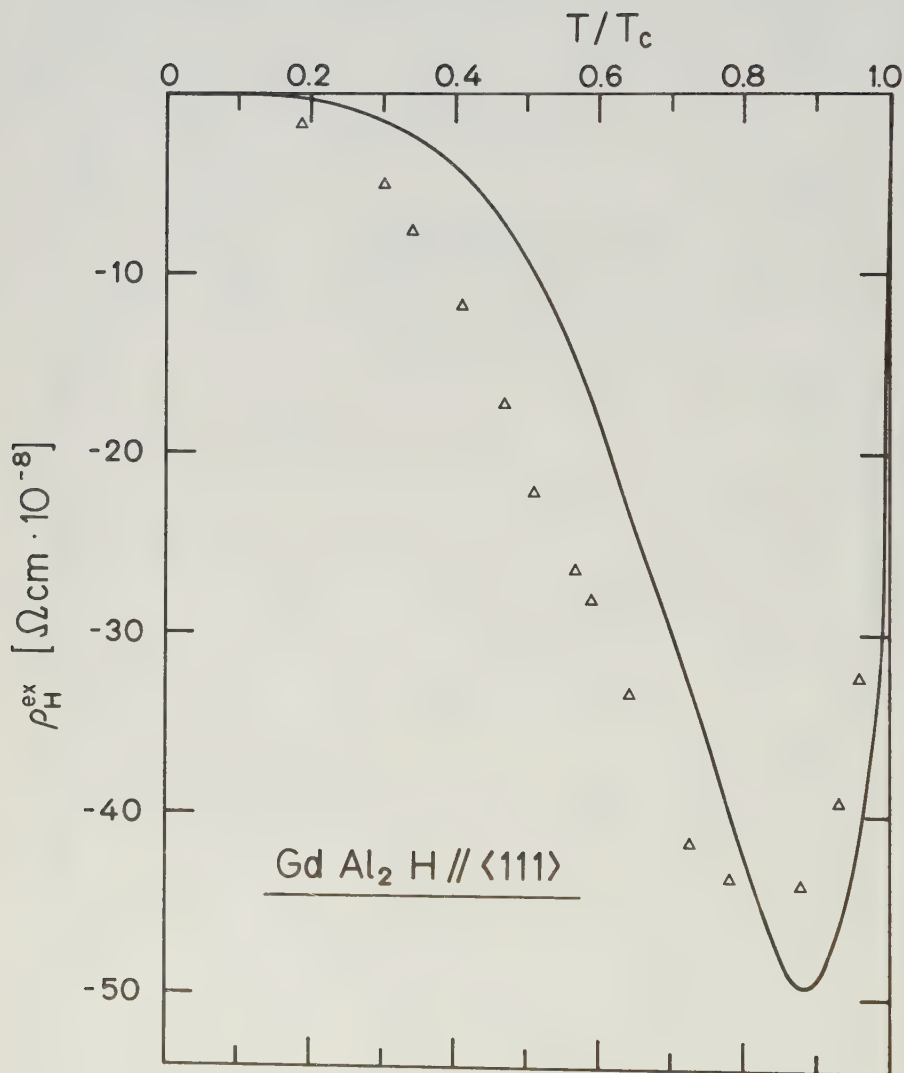


Figure III-7 . Résistivité de Hall extraordinaire dans le domaine ferromagnétique. Points expérimentaux et courbe calculée en fonction du désordre magnétique (cf. texte) .

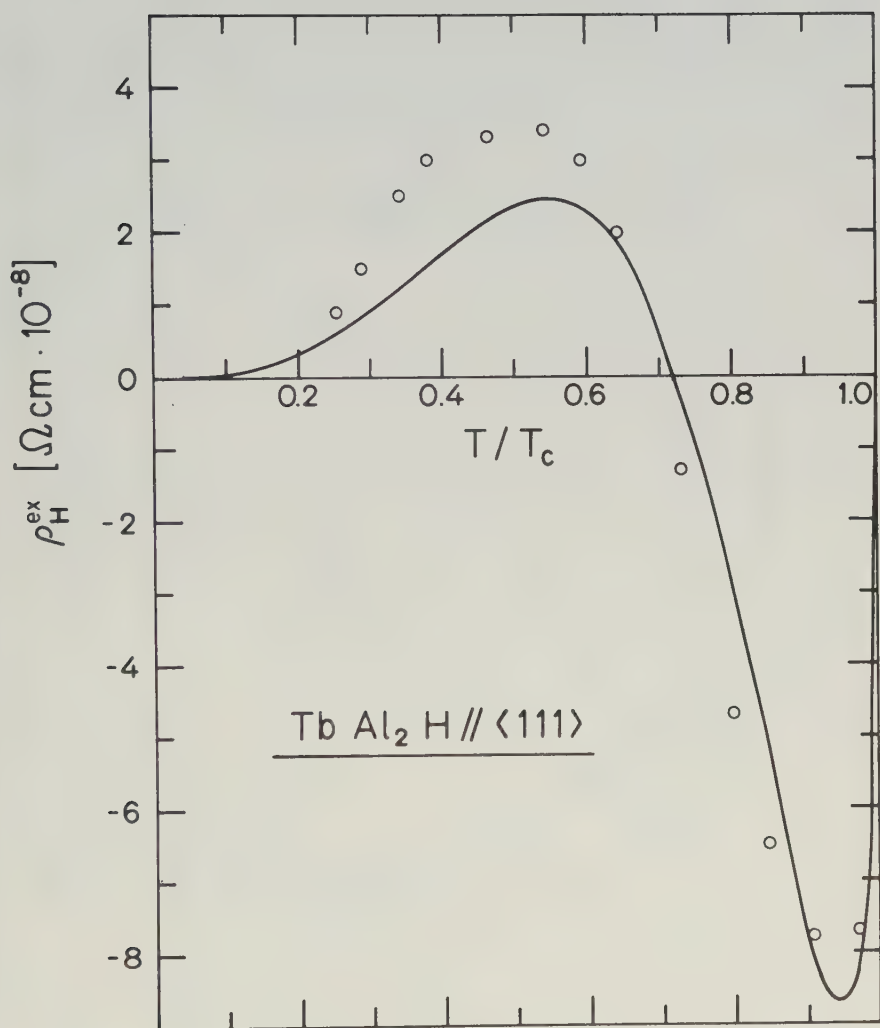


Figure III-8 . Résistivité de Hall extraordinaire dans le domaine ferromagnétique. Points expérimentaux et courbe calculée en fonction du désordre magnétique (cf. texte) .

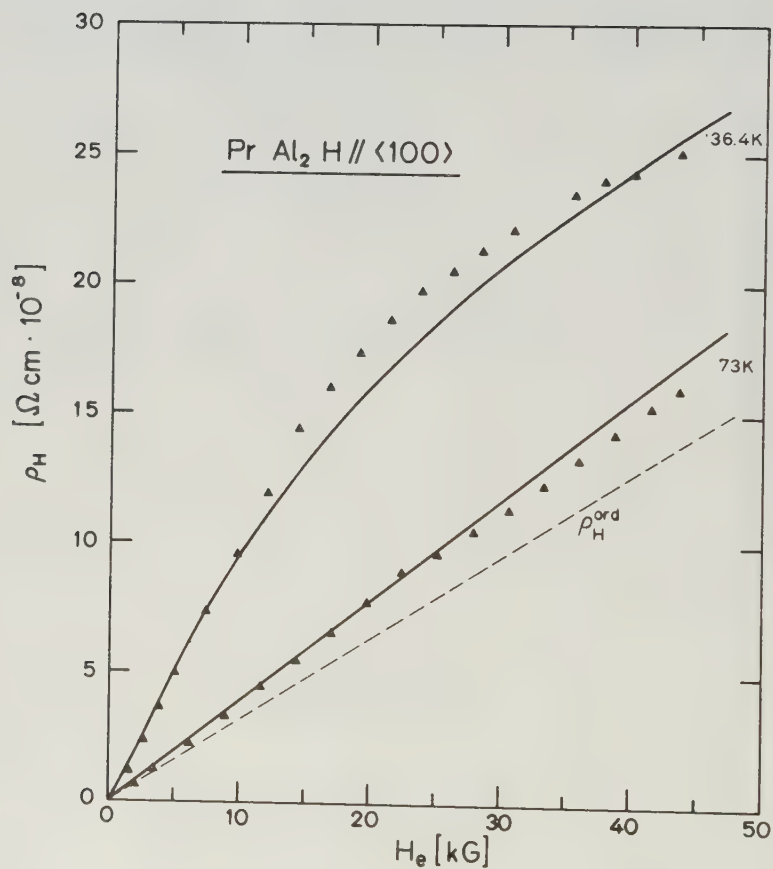


Figure IIII-9 . Ajustage des isothermes $\rho_H(H_e)$ observés et calculés dans le domaine paramagnétique .

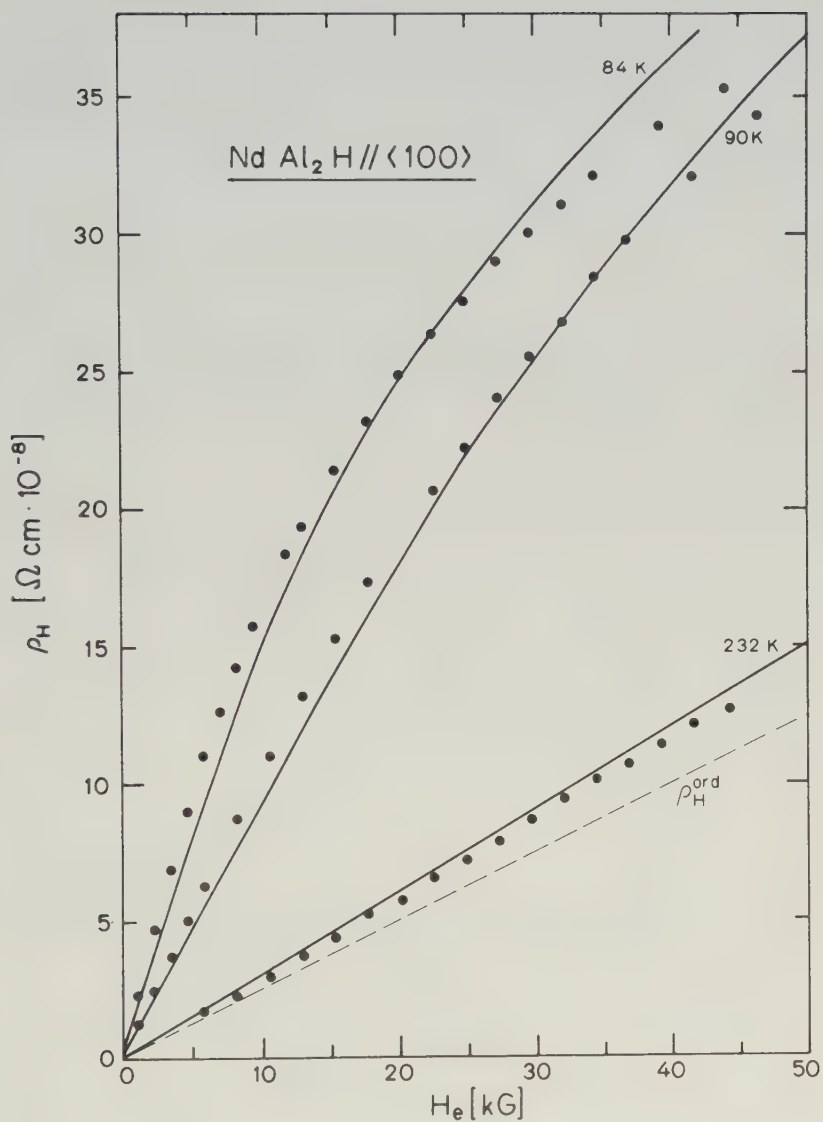


Figure III1-10 .

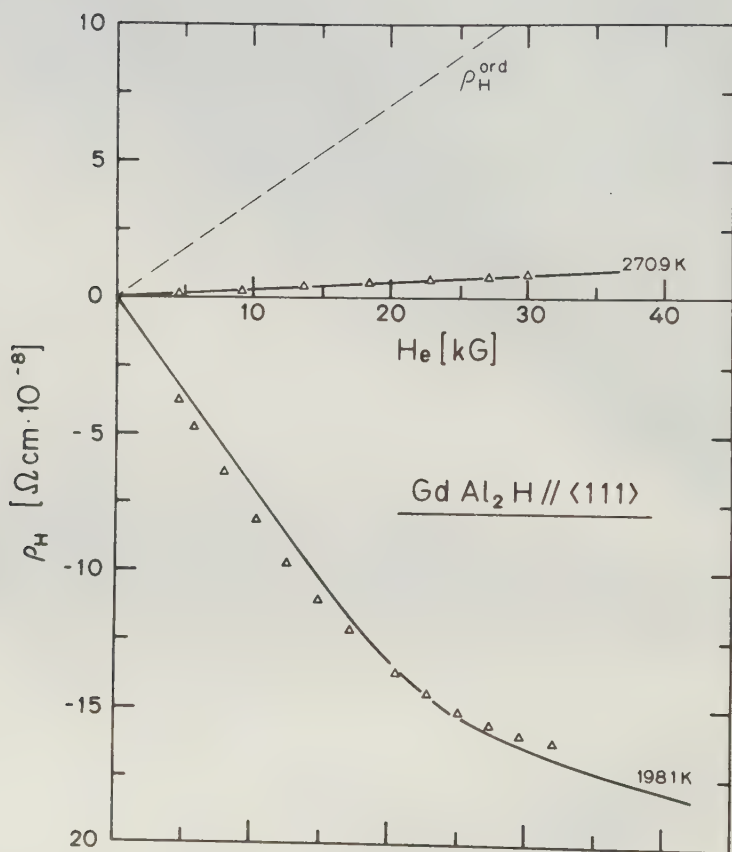


Figure III1-11 .

2) pour TbAl_2 le comportement expérimental de ρ_H^{ex} dans le domaine ferromagnétique présente une contribution dominante en M_4 (II-9, fig. II 1). Nous avons donc ajusté ρ_H^{ex} par :

$$\rho_H^{\text{ex}} = a_1 M_3 \text{ calc.} + a_2 M_4 \text{ calc.} \quad (6)$$

en faisant coïncider au mieux le changement de signe de ρ_H^{ex} observé et calculé permettant de déterminer ainsi le rapport des deux contributions en M_4 et en M_3 ; la fig. 8 montre le résultat de ce "fit".

Les valeurs des paramètres ainsi obtenus sont données au tableau III-3 .

	$a_1 \quad \Omega\text{cm} $	$a_2 \quad \Omega\text{cm} $
PrAl_2	$- 7,7 \cdot 10^{-7}$	-
NdAl_2	$- 2,7 \cdot 10^{-6}$	-
GdAl_2	$+ 3,1 \cdot 10^{-6}$	-
TbAl_2	$+ 3,5 \cdot 10^{-7}$	$- 2,0 \cdot 10^{-6}$

Tableau III-3

Si l'on examine ces valeurs du point de vue du modèle de Kondo, on peut faire les remarques suivantes :

- en admettant des valeurs constantes pour E_F et les intégrales d'échange J_{ex} et F_2 à travers la série TR-Al_2 , on a (II 14, II 16) :

$$a_1 \sim J^3 (g_J - 1)^2 (2 - g_J) \quad (7)$$

Pour PrAl_2 et NdAl_2 les valeurs de a_1 prévues par (7) devraient être dans un rapport de 2,8 : les valeurs obtenues sont dans un rapport de 3,5 .

- pour TbAl_2 le rapport a_2/a_1 observé est de 5,7 ; si l'on en croit la relation II 18 , le modèle prévoit que $a_2/a_1 = -6,75$. J_{ex}/E_F impliquant pour J_{ex} le même ordre de grandeur que E_F ce qui évidemment n'est pas très réaliste.

Ces quelques comparaisons entre les paramètres expérimentaux et leurs comportements prévus par le modèle de Kondo ne permettant guère de tirer de conclusions définitives quant aux mécanismes à l'origine de l'effet Hall extraordinaire dans ces composés.

Ce que l'on peut dire toutefois, à ce point de la discussion, c'est que la variation de ρ_H^{ex} dans les domaines ferromagnétique et paramagnétique peut être décrite de façon satisfaisante par le désordre magnétique du système suivant des expressions du type M_3 et M_4 . Le cas particulier de GdAl_2 montre que, comme cela était apparu pour les terres rares pures, des causes autres que la répartition de charge non sphérique de la couche 4f interviennent.

IV. POSSIBILITE D'UNE DIFFUSION RESONANTE ? APPLICATION A GdAl_2

Comme nous l'avons vu au chap. II, Kondo a également considéré un mécanisme de mélange covalent entre électrons de conduction et niveaux 4f . Le couplage s.l de l'électron temporairement capturé sur une orbitale 4f crée une perturbation qui peut rendre la diffusion asymétrique^[16] .

Ce type d'interaction de mélange a été largement discuté^{[7], [8]} dans des formalismes différents et a pour conséquence une contri-

bution négative à l'interaction d'échange en raison du couplage "antiferromagnétique" entre le spin du ion magnétique. On a alors une interaction d'échange effective :

$$J_{\text{eff}} = J_{\text{ex}} - A_O \quad (8)$$

où J_{ex} est la vraie intégrale d'échange spin-spin positive et dans la notation de Kondo :

$$A_O = (V_O^2/2S) \{1/(E_- - E_F) + 1/(E_F - E_+)\} \quad (9)$$

où V_O est l'intensité de la perturbation créant le mélange s-f, $(E_- - E_F)$ et $(E_F - E_+)$ représentant respectivement l'énergie nécessaire pour prendre un électron au niveau de Fermi et le placer dans un état 4f et l'énergie pour l'opération inverse.

L'existence de contributions à l'échange de signes opposés permet en particulier de comprendre des déplacements du facteur g négatifs observés par R.P.E. dans certains alliages dilués de terres rares ou de composés^[9].

Dans la forme la plus simple^[10] :

$$\Delta g = J_{\text{eff}} \cdot N(E_F) = (J_{\text{ex}} - A_O) N(E_F) \quad (10)$$

avec $N(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi.

La contribution à la résistivité électrique due à J_{eff} vaudra^[11] :

$$\rho_m = (3\pi m/2e^2 \hbar) (V/N) S(S+1)/E_F \cdot (J_{\text{ex}}^2 + A_O^2/(2l+1)) \quad (11)$$

On constate ici que le facteur $1/(2l+1)$ réduit considérablement l'effet de l'interaction de mélange.

Pour GdAl_2 la valeur de g observée par R.P.E. par différents auteurs (cf. par ex. réf. 12) est légèrement inférieure à 2, soit $\Delta g = -0,014$ et avec $\rho_m = 47 \cdot 10^{-6} \text{ } [\Omega \cdot \text{cm}]$ obtenu à partir de nos mesures de résistivité, on obtient les valeurs suivantes pour J_{ex} et A_O :

$$\underline{J_{\text{ex}} = 0,122 \text{ eV} \quad A_O = 0,140 \text{ eV}}$$

(pour $N(E_F)$ nous avons pris la valeur obtenue à partir de la chaleur spécifique de LaAl_2 ^[13], soit 0,78 états/eV.at.spin) .

Des valeurs négatives mais sensiblement plus élevées de J_{eff} ont été obtenues pour la plupart des TRAl_2 à partir du déplacement de Knight par R.M.N.^[14]. Il est clair que des comparaisons faites sur la base d'expressions où l'interaction d'échange apparaît dans sa forme la plus simple, notamment comme une constante indépendante du vecteur d'onde q , ne permet guère que des jugements qualitatifs et nous n'entrerons pas ici dans les détails parfois complexes par lesquels une interaction J_{eff} se manifeste dans diverses propriétés physiques^[9].

Revenons au calcul de l'effet Hall sur la base d'une interaction de mélange s-f. En fait, le calcul de Kondo montre que l'on n'obtient pas de diffusion asymétrique à partir d'un potentiel d'interaction de mélange V_{s-f} de symétrie sphérique et pour des électrons de conduction s. Kondo considère qu'il existe une partie de symétrie axiale dans V_{s-f} , comme on peut le supposer pour Gd qui est de structure hexagonale, et calculant les éléments de matrice de cette partie :

$$I_m = \int \psi_m^*(\underline{r}) V_{sf}^{ax} \phi_{\underline{k}}(\underline{r}) d\underline{v} \quad (12)$$

il ne retient dans le développement en harmoniques sphériques que le terme $\ell = 1$.

L'opérateur hamiltonien H_a (rel. II-23), que nous récrivons ici, fait donc intervenir cette partie axiale de V_{s-f} :

$$H_a = 1/N \sum_{\underline{k}, \underline{k}', n} e^{i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_n} iA_1 \{ 3\underline{S}_n \cdot (\underline{k}' \times \underline{k}) - 2 S_{nz} (\underline{k}' \times \underline{k})_z \} \cdot a_{\underline{k}}^* a_{\underline{k}'} \quad (13)$$

En outre, on constate que H_a est anisotrope dans le sens qu'il y a distinction entre la direction z et les autres axes x, y .

Si l'on veut donc appliquer ce calcul au cas d'un composé cubique comme $GdAl_2$, il faut admettre également que V_{s-f} n'est pas sphérique ou alors, comme le remarque Kondo, tenir compte de possibles modulations des fonctions de Bloch par des $u(\underline{k})$ comprenant des composantes $\ell \neq 0$; un résultat semblable peut être obtenu mais le paramètre A_1 (II 24) est alors différent.

La résistivité de Hall ρ_H^{ex} (II-25) dépend du désordre magnétique par l'expression $M_3 = \langle (S_z - \langle S_z \rangle)^3 \rangle$ et à partir du "fit" de ρ_H^{ex} , on en déduit :

$$A_1 \cdot J_{\text{ex}}^2 = + 10^{-3} |\text{eV}|^3$$

et enfin avec la valeur de J_{ex} déterminée plus haut :

$$\underline{A_1 = + 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ eV}}$$

Le signe positif de A_1 indiquerait donc que :

$$(E_- - E_F) < (E_F - E_+) \quad (14)$$

et par conséquent la tendance pour le ion Gd à prendre un état intermédiaire divalent.

En récrivant (II-24) :

$$A_1 \approx \lambda/S \cdot V_1^2 / (E_- - E_F)^2 \quad (15)$$

Et en prenant pour le couplage spin-orbite de Gd^{3+} $\lambda = 0,2 \text{ eV}$ ^[15] on arriverait à :

$$V_1 / (E_- - E_F) \approx 1,1$$

V_1 qui, rappelons-le, représente l'intensité de la partie axiale du potentiel de mélange V_{s-f} , devrait être équivalent à $(E_- - E_F)$.

A partir de calculs des configurations électriques des terres rares métalliques, Herbst et al.^[16] estiment pour Gd :

$$(E_- - E_F) + (E_F - E_+) = 12 \text{ eV} \quad , \quad (E_- - E_F)/(E_F - E_+) = 0,4$$

Si la différence $(E_- - E_+)$ correspond essentiellement à l'énergie de répulsion coulombienne et la valeur ci-dessus peut donc probablement être utilisée ici, par contre la position relative du niveau de Fermi par rapport aux énergies E_- , E_+ ne peut guère être extrapolée de Gd à GdAl_2 .

Prenons pour $V_0 \sim 1 \text{ eV}$; de la relation (9) on en tire :

$$(E_- - E_F) = 0,2 \text{ eV} \quad , \quad (E_F - E_+) = 11,8 \text{ eV}$$

et par conséquent :

$$\underline{V_1 \sim 0,2 \text{ eV}}$$

On obtient donc pour la partie non-sphérique de V_{s-f} une valeur inférieure à V_0 ce qui paraît raisonnable.

En définitive, peut-on considérer sur la base de cette analyse qu'une interaction de mélange s-f est la cause principale de l'effet Hall extraordinaire de GdAl_2 ?

Les estimations des paramètres de mélange s-f que l'on a pu déduire des valeurs observées de ρ_H^{ex} , Δg et ρ_m peuvent apparaître comme plausibles. La principale difficulté réside probablement dans la nécessité d'avoir un potentiel V_{s-f} non sphérique pour obtenir une diffusion asymétrique, l'existence d'un tel potentiel étant, semble-t-il difficile à justifier.

V. COMPORTEMENT DE LA RESISTIVITE DE HALL DES TRAl_2 A BASSE

TEMPERATURE

Nous avons vu dans les paragraphes précédents comment la résistivité de Hall extraordinaire se comportait en fonction du désordre magnétique du système. Lorsque la température décroît et que ce désordre magnétique devient peu important, on constate que pour ces composés TRAl_2 ρ_H présente un comportement particulier.

Examinons d'abord le cas de LaAl_2 , composé non magnétique de la série, pour lequel des mesures sur échantillons polycristallins ont été effectuées.

La fig. 12 montre la dépendance en champ magnétique de $\rho_H(H_e)$ dans la région $4,2\text{K} < T < 25\text{K}$. On observe dans ce domaine une importante variation de l'effet, $\rho_H(H_e)$ devenant négatif à $4,2\text{K}$. Au-dessus de 30K et pour des températures croissantes $\rho_H(H_e)$ tend vers un comportement linéaire en H_e avec une pente constante jusqu'à la température ambiante correspondant à la valeur $R_0 = + 4,3 \cdot 10^{-12} \text{ } [\Omega\text{cm}/\text{G}]$, indiquée au tableau III-2.

Si l'on examine les courbes $\rho_H(H_e)$ des TRAl_2 ferromagnétiques dans la même région de température et tant que l'effet dû au désordre magnétique n'est pas trop important (fig. 2 à 5), il apparaît clairement un comportement semblable à celui de LaAl_2 .

La fig. 13 représente également $\rho_H(H_e)$ à $4,2\text{K}$ pour les différents composés. On remarque en particulier une importante anisotropie pour GdAl_2 , pour lequel des mesures sur polycristal et monocristal ont été faites, anisotropie d'autant plus difficile à expliquer que son aimantation n'en présente pas ^[3]. A nouveau, au-dessus de 30K environ, cette anisotropie disparaît.

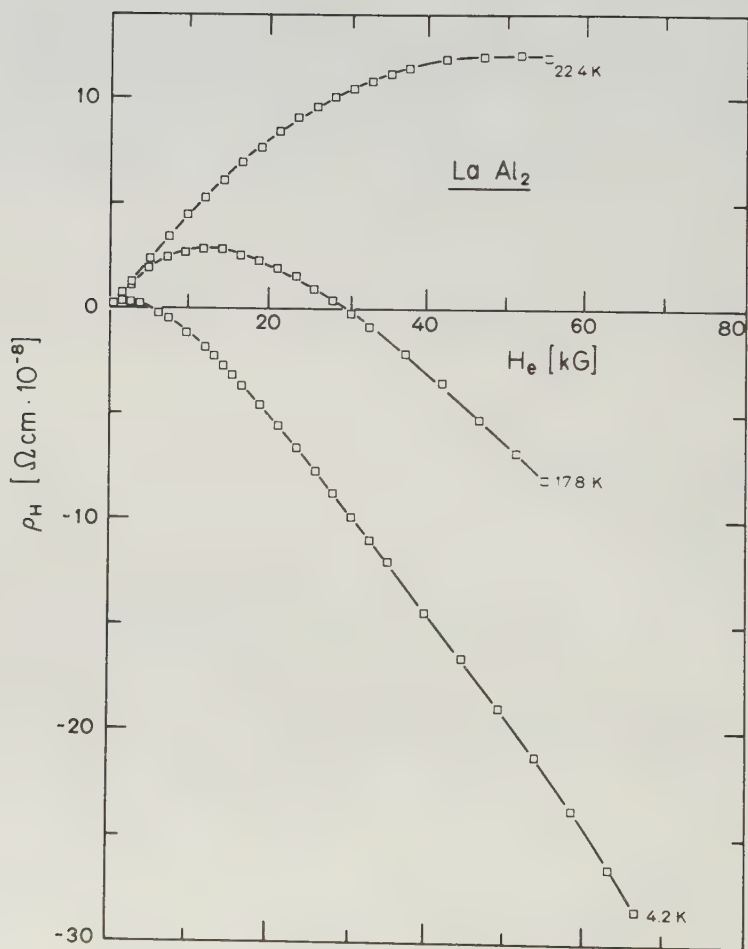


Figure IIII-12 . Dépendance en champ magnétique de la résistivité de Hall de LaAl_2 polycristallin dans la région $T < 30 \text{ K}$.

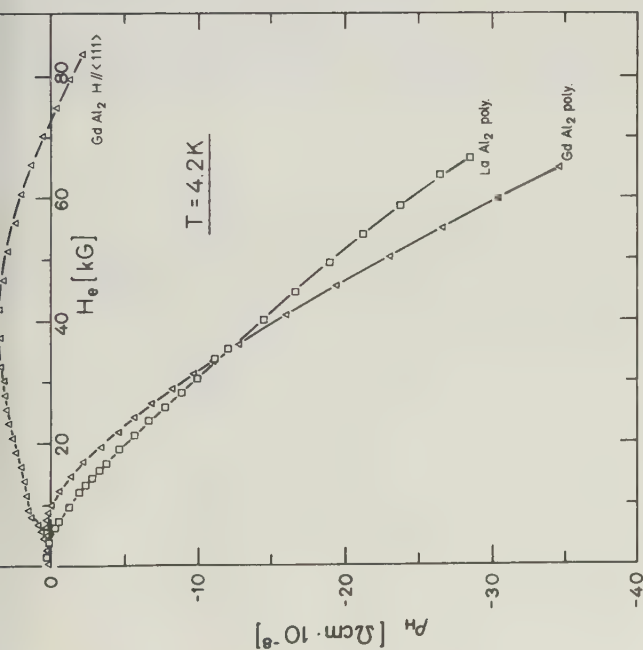
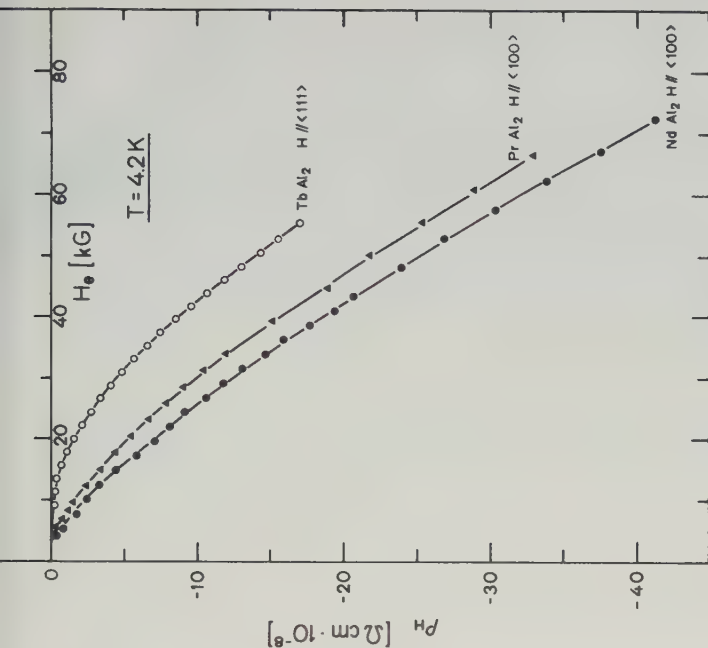


Figure IIII-13 . (a) et (b) : Dépendance en champ magnétique de la résistivité de Hall des $TRAl_2$ à 4,2 K .

Il semble donc que ces comportements, dans la région de température où la diffusion par le désordre de spins tend à disparaître, ne puissent guère s'expliquer de façon simple à partir des propriétés magnétiques du système. De plus, le cas typique de LaAl_2 où il n'y a pas d'électrons f en jeu, indique qu'il faut chercher une explication différente.

VI. EXISTENCE POSSIBLE D'UN NIVEAU VIRTUEL 5d NON MAGNETIQUE

Jusqu'alors, nous avons examiné nos résultats en considérant des modèles (essentiellement les travaux de Kondo) où interviennent pour le mécanisme de diffusion asymétrique :

- dans un premier cas, des ions magnétiques TR dans leur état fondamental 4f (J,L,S) et des électrons de conduction considérés comme ondes planes dont on ne retient que les ondes partielles s et p .
- dans un deuxième cas, une interaction de mélange s - f anisotrope et le couplage spin-orbite de l'état intermédiaire agissant comme perturbation.

Or, aussi bien pour les terres rares pures que pour des composés, l'hypothèse d'une bande de conduction sphérique est insuffisante et la nature des fonctions d'onde électroniques au niveau de Fermi, qui jouent un rôle essentiel dans les mécanismes d'interaction entre ion magnétique et électrons de conduction et d'interaction indirecte entre ions magnétiques, doit être précisée.

Harmon et Freeman^[17] ont récemment calculé, en utilisant la méthode APW, la polarisation des électrons de conduction, les éléments de matrice de l'interaction d'échange indirecte et diverses autres propriétés de Gd ferromagnétique ; ils trouvent

essentiellement une prédominance des fonctions d'onde de caractère d au niveau de Fermi qui jouent le rôle principal dans l'interaction d'échange ($f-d$) et dans le couplage entre moments $4f$.

Pour un composé intermétallique cubique ($DyZn$), Ray^[18] arrive, par des calculs du même type, à des conclusions semblables.

Une confirmation de cette situation existe dans le fait que l'analyse de la température de Curie de nombreux composés ou alliages de terres rares sur la base de l'interaction d'échange indirecte du type RKKY :

$$k_B \theta_p \sim z^2 (g_J - 1)^2 J(J+1) (\Gamma^2 / E_F) \sum_m F(2k_F \cdot R_m) \quad (16)$$

ne marche pas ou implique une valeur de l'échange Γ ne correspondant pas celle que l'on obtient à partir d'autres mesures (champ hyperfin, facteur g par RPE,...).

Pour tenter d'éclaircir un ensemble de résultats souvent contradictoires, différentes hypothèses ont été avancées ; nous retiendrons, parmi d'autres, les quelques idées suivantes :

- i) Campbell^[19] propose une forme d'interaction indirecte entre ions TR où le spin $4f$ crée localement un moment d par une interaction d'échange $f-d$ positive et il en résulte alors une interaction directe $d-d$ entre sites différents. L'auteur pense qu'un tel mécanisme avec une interaction à courte portée J_{d-f} et un recouvrement d'ondes d est mieux approprié pour la description des propriétés magnétiques de composés de TR plutôt qu'un mécanisme d'oscillations à longue portée ne faisant intervenir que les électrons libres telle l'interaction RKKY.
- ii) Levy^[20] traite l'interaction indirecte entre deux ions magnétiques en faisant intervenir le couplage spin-orbite des états intermédiaires non magnétiques (électrons de conduction);

il apparaît alors de nouveaux termes (par ex. de la forme $\underline{L}_A \cdot \underline{S}_B$, $\underline{L}_A \times \underline{S}_B$) dans l'hamiltonien d'interaction indirecte entre ions A et B. Ce mécanisme permet à l'auteur d'ajuster avec satisfaction les températures de Curie de plusieurs séries de phases de Laves TRAl_2 , TRIr_2 , TROs_2 :

$$T_C = \frac{\Gamma_n^2}{n} J(J+1)/3k_B \quad (17)$$

où Γ_n^2 représente une somme de plusieurs paramètres reliés aux différents termes de l'interaction d'échange indirecte. Il semble donc important de tenir compte du couplage spin-orbite des électrons de conduction pour la description des propriétés magnétiques des composés intermétalliques de terres rares.

- iii) Devine^[21] a considéré le problème du signe des coefficients de champ cristallin B_4 et B_6 pour des systèmes TRAl_2 ou des TR diluées dans LaAl_2 , YAl_2 . Ces signes, déduits à partir de différentes mesures (diffraction neutronique, RPE, susceptibilité magnétique, chaleur spécifique) apparaissent comme contradictoires. L'auteur donne une explication qualitative en admettant l'existence d'un niveau virtuel 5d non magnétique pour la terre rare, ce niveau virtuel pouvant être bien localisé ou se délocaliser jusqu'à former une bande d suivant le système.

Ces quelques éléments nous indique, semble-t-il, que les conséquences en ce qui concerne le problème de la diffusion gauche peuvent être envisagées de deux points de vue :

- 1) le caractère de la bande de conduction (à prédominance d) est pris en considération et le couplage spin-orbite de celle-ci contribue à la diffusion asymétrique. Il est possible que ce

mécanisme soit donc important pour les terres rares et leurs composés.

A partir de mesurer d'effet Hall, dans des alliages dilués de terres rares dans Gd, Asomoza^{|22|} constate que la diffusion asymétrique dépend peu de la terre rare, existe également pour GdLu (Lu non magnétique) et conclut que le mécanisme dominant est le couplage spin-orbite de la bande de conduction. Ces mesures sur des alliages GdTR permettent également d'estimer l'effet Hall extraordinaire de Gd pur et d'attribuer son origine au même mécanisme.

- 2) on considère la possibilité d'avoir un niveau virtuel 5d associé à la terre rare ; dans ce cas, la diffusion asymétrique reste un problème localisé où il s'agit de considérer le potentiel diffuseur créé par la terre rare 4f et son niveau lié virtuel 5d .

Des manifestations expérimentales de l'existence d'un tel niveau virtuel 5d peuvent être trouvées dans différents systèmes^{|21|} et plus particulièrement dans le cas de terres rares diluées dans des métaux simples Au ou Ag^{|23|} ; moment magnétique en excès, résistivité, déplacement de Knight peuvent s'interpréter de cette manière.

L'effet Hall des alliages dilués de terres rares dans Au et Ag a été largement étudié par Fert et Friederich^{|24|}. Les termes asymétriques du potentiel diffuseur permettant d'expliquer le comportement de ces alliages sont d'une part un terme de couplage orbital $\Gamma \underline{l} . \underline{j}$ tel qu'il apparaît dans le modèle de Kondo, et d'autre part, un terme du type $\lambda' \underline{l} . \underline{s}$ résultant du couplage spin-orbite du niveau virtuel 5d non magnétique. L'existence de ce dernier terme asymétrique permet d'expliquer l'important

effet observé dans AuGd et AgGd pour lesquels le terme de couplage orbital est inopérant.

Toutefois, le calcul des diffusion asymétriques à partir d'ondes planes pour les électrons de conduction donne des valeurs trop faibles pour expliquer quantitativement les effets observés.

Récemment, Fert et Levy ont reconsidéré le problème^[25] et ont calculé explicitement l'interaction coulombienne et d'échange 4f-5d entre la couche 4f de la terre rare et le niveau virtuel 5d associé, à partir des intégrales atomiques de Slater. L'anisotropie de cette interaction provoque la diffusion asymétrique des électrons de conduction dont les fonctions d'onde sont mélangées localement au niveau virtuel 5d. De plus, le meilleur accord possible avec les résultats expérimentaux est obtenu lorsqu'on suppose que le champ cristallin lève la dégénérescence du niveau virtuel 5d avec seuls les niveaux t_{2g} occupés.

La partie de l'interaction 4f-5d contribuant à l'effet Hall obtenue par les auteurs est :

$$H_a = - (1/280) (4G^1 + 2G^3/3 + 50G^5/33) (\underline{L}.\underline{l}) \quad (17)$$

$\underline{L}$ étant le moment orbital de la couche 4f et $\underline{l}$ celui des électrons 5d et les G^k les intégrales d'échange de Slater.

Comme on le voit l'interaction est formellement semblable à celle du modèle de Kondo mais agissant ici sur des électrons d.

VII. DISCUSSION .

Le comportement expérimental de l'effet Hall des TRAl_2 doit être regardé sous deux aspects :

- 1) une importante diffusion par le désordre magnétique telle que l'on pouvait l'attendre et que les différents modèles la prévoient pour des ferromagnétiques.
- 2) à basse température lorsque la diffusion par le désordre magnétique tend à disparaître on observe un comportement "anormal" de la résistivité de Hall, ce comportement étant clairement illustré par LaAl_2 , système non magnétique.

Examinons d'abord ce dernier point. On ne doit pas exclure a priori que ce comportement de LaAl_2 puisse être un effet de porteurs caractéristique de ces phases de Laves et non pas dû à un processus de diffusion asymétrique. Le fait que le coefficient de Hall extrapolé à haute température est positif pour tous ces composés indique que la conductivité de ces métaux doit être décrite pour le moins par un modèle à deux bandes de porteurs et il n'est dès lors pas impensable que des effets à basse température puissent provoquer le comportement observé.

Dans le cas où il s'agit bien d'une diffusion asymétrique comment l'interpréter? Nous avons évoqué au paragraphe précédent l'existence probable d'une forte densité d'états d au niveau de Fermi qui pouvait dans certaines situations s'interpréter comme un niveau virtuel 5d non magnétique associé à la terre rare ^[21].

Ce niveau virtuel peut lui-même causer une diffusion asymétrique. Le mécanisme le plus simple que l'on peut considérer est le couplage spin-orbite de ce niveau ^[24] ($\sim \zeta \underline{\sigma} \cdot \underline{L}$). Toutefois il est évident que les amplitudes de diffusion seront de valeurs opposées pour des électrons de chaque direction de spin et il n'y aura pas d'effet global s'il n'y a pas une polarisa-

tion préalable des électrons de conduction. Par ailleurs on peut penser que le niveau virtuel 5d est séparé par le champ cristallin. On aurait alors 3 orbitales t_2 et 2 orbitales e_2 donnant lieu à une distribution de charge non sphérique et pouvant diffuser de façon différente diverses ondes partielles. Reste le problème de la polarisation des électrons de conduction. L'effet seul du champ magnétique appliqué ne semble guère pouvoir provoquer une polarisation suffisante ($\sim \chi_{\text{Pauli}}$) et il faudrait admettre l'existence d'une nette différence de population entre les électrons de conduction des deux états de spin. On voit que l'on est réduit aux hypothèses et celles-ci nécessiteraient d'être testées plus sérieusement.

En ce qui concerne le comportement des ferromagnétiques en fonction du désordre magnétique on constate principalement qu'il doit y avoir au moins deux mécanismes d'importance relativement égale. D'une part le comportement de TbAl_2 tel qu'on peut le prévoir à partir du modèle de Kondo indique que la diffusion due à l'asphéricité de la couche 4f est présente et d'autre part celui de GdAl_2 montre la nécessité d'un autre mécanisme. Les solutions possibles (niveau virtuel 5d avec les difficultés que l'on vient de voir, interaction de mélange électrons de conduction - 4f telle que nous l'avons examinée au paragraphe IV) n'apparaissent pas évidentes.

VIII. REFERENCES

- [1] H.G. PURWINS, E. WALKER, B. BARBARA , M.F. ROSSIGNOL, P. BAK,
J. Phys. C7, 3573 (1974)
- [2] P. BAK, J. Phys. C7, 4097 (1974)
G.J. COCK, L.W. ROELAND, H.G. PURWINS, E. WALKER, A. FURRER,
Sol. state comm. 15, 845 (1974)
- [3] H. HACKER, R. GUBTA, L. SHEPARD, Phys. stat. sol. A9,
601 (1972)
B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, H.G. PURWINS, E. WALKER in
"Crystal field effect in metals and alloys" ed. A. FURRER
Plenum Press (1977)
- [4] B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, H.G. PURWINS, E. WALKER, Phys.
stat. sol. A22, 553 (1974)
- [5] C.M. HURD, The Hall effect in metals and alloys, Plenum
Press (1972)
- [6] J. KONDO, Progr. of Theor. Phys. 28, 846 (1962)
- [7] R.E. WATSON, S. KOIDE, M. PETER, A.J. FREEMAN, Phys. Rev. 139A,
167 (1965)
- [8] P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 124, 41 (1961)
P.W. ANDERSON, A.M. CLOGSTON, Bull. Am. Phys. Soc. 6, 124 (1961)
P.G. de GENNES, J. Phys. Radium 23, 510 (1962)
- [9] M. PETER, J. DUPRAZ, H. COTTET, Helv. phys. acta 40, 301 (1967)
- [10] K. YOSIDA, Phys. Rev. 106, 893 (1957) ; 107, 396 (1957)

- [11] T. KASUYA, Prog. of Theor. Phys. 16, 45 et 58 (1956)
- 12 R.H. RAYLOR, B.R. COLES, J. Phys. F5, 121 (1975) et réf. citées
- [13] R.E. HUNGSBERG, K.A. GSCHNEIDER Jr., J. Phys. Chem. Sol. 33, 401 (1972)
- 14 V. JACCARINO, B.T. MATTHIAS, M. PETER, H. SUHL, J.H. WERNICK, Phys. Rev. Lett. 5, 251 (1960)
- [15] M. BLUME, A.J. FREEMAN, R.E. WATSON, Phys. Rev. 134, A320 (1964)
- [16] J.F. HERBST, D.N. LOWY, R.E. WATSON, Phys. Rev. B6, 1913 (1972)
- 17 B.N. HARMON, A.J. FREEMAN, Phys. Rev. B10, 1979 (1974) ; Phys. Rev. B10, 4849 (1974)
- [18] D.K. RAY, Sol. state comm. 15, 1471 (1974)
D.K. RAY, M. BELAKHOVSKY, Sol. State comm. 16, 1015 (1975)
- [19] I.A. CAMPBELL, J. Phys. F2, L47 (1972)
- [20] P.M. LEVY, Sol. state comm. 7, 1813 (1969); J. Appl. Phys. 41 902 (1970)
- [21] R.A.B. DEVINE, J. Phys. C7 , L71 , (1974)
- [22] R. ASOMOZA, Thèse, Orsay (1975)
R. ASOMOZA, G. CREUZET, A. FERT, R. REICH, Sol. state comm. 18 905 (1976)
- [23] R.A.B. DEVINE , J. Phys. F4 , 1447 , (1974)

- | 24 | A. FERT, A. FRIEDERICH, Phys. Rev. B13, 397 (1976)
A. FRIEDERICH, Thèse, Orsay (1972)
- | 25 | A. FERT, P.M. LEVY, Phys. Rev. B16, 5052 (1977)

DEUXIEME PARTIE : LES COMPOSES INTERMETALLIQUES DU CERIUM

I. INTRODUCTION - PROPRIETES GENERALES

Parmi la série des terres rares, le cérium est reconnu pour avoir un comportement particulier. D'un point de vue général^[1], il existe une vaste gamme d'alliages et de composés de Ce allant d'un comportement magnétique à un comportement non magnétique en passant par des états de "valence intermédiaire" et de nombreux cas d'anomalies de résistivité, de pouvoir thermoélectrique, de susceptibilité magnétique, etc. attribués à l'effet Kondo^[2].

Bien qu'il n'existe pas encore de théorie permettant de couvrir l'ensemble de ces comportements, il est fort probable qu'un seul mécanisme physique soit à l'origine de tous les cas particuliers observés jusqu'à maintenant^[1].

Dans ce contexte, nous allons nous intéresser à quelques systèmes parmi les mieux connus. Nous considérons des composés intermétalliques dans lesquels le cérium apparaît bien trivalent et possède un moment magnétique localisé de valeur correspondant à celle du ion libre Ce^{3+} , à savoir $2,54 |\mu_B|$.

La figure 1 montre la résistivité $\rho(T)$ de ces systèmes et l'on remarque que trois d'entre eux, CeAl_2 , CeAl_3 et CeIn_3 présentent des anomalies alors que les deux autres CePt_5 et CeAl_2 ont un comportement normal.

L'explication des anomalies en terme d'effet Kondo à partir de l'hamiltonien d'échange :

$$H = - J \underline{\sigma} \cdot \underline{S} \quad (1)$$

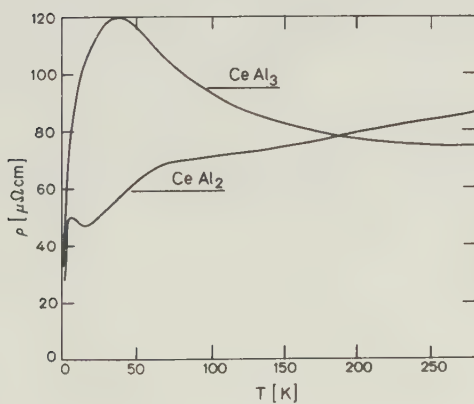
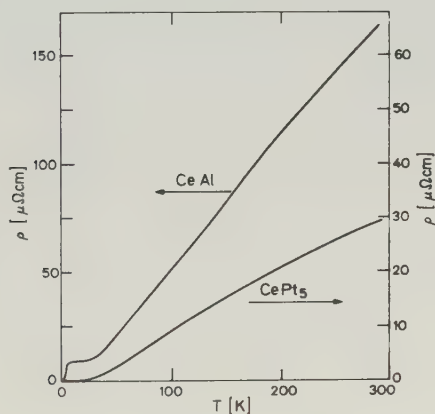
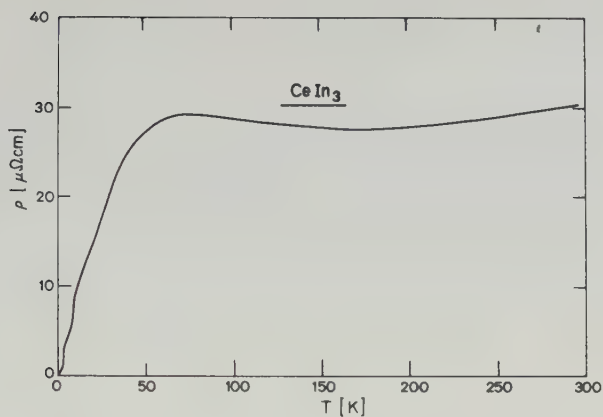


Figure III2-1 . Résistivité des quelques composés intermétalliques de Ce étudiés. D'après van Daal et al. réf. [19] .

où le paramètre d'échange effectif J doit être négatif pour faire apparaître le minimum de résistivité, s'est heurté à une difficulté ; pour une terre rare légère comme Ce, l'hamiltonien (1) par la relation de de Gennes devient :

$$H = - J(g_J - 1) \underline{\sigma} \cdot \underline{J} \quad (2)$$

et le facteur g étant inférieur à 1, on a alors $J(g-1) > 0$.

Le problème d'une interaction résonante dans le cas du Ce doit donc être abordé de façon différente.

Coqblin et Schrieffer^[3] ont construit une forme nouvelle d'interaction en partant du modèle de Anderson^[4] pour le mélange des états localisés du ion magnétique dans la bande de conduction; ce modèle, dans la limite où l'interaction de mélange est faible, peut se décrire^[5] sous la forme d'une interaction d'échange avec une constante d'échange effectif négative. Coqblin et Schrieffer ont généralisé ce modèle en l'appliquant pour la configuration $4f^1$ du Ce et en incluant un échange combiné de spin et de moment orbital. En outre, pour un potentiel de mélange V_{kf} de symétrie sphérique seule l'onde partielle $\ell = 3$ intervient dans le problème. L'interaction d'échange s'écrit alors :

$$H_{ex} = - \sum_{\substack{\underline{k}, \underline{k}' \\ M, M'}} J_{\underline{k}, \underline{k}'} c_{\underline{k}', M'}^* c_{\underline{k}, M}^* c_{\underline{k}, M} c_{\underline{k}', M'} \quad (3)$$

avec :

$$J_{k_F, k_F} \approx - |V_{k_F}|^2 / |E_0| \quad (4)$$

V_{k_F} étant l'intensité de l'interaction de mélange et E_0 l'énergie moyenne du niveau localisé relative à l'énergie de Fermi.

L'opérateur c_{kM}^+ crée un électron de conduction dans un état de vecteur d'onde k et de nombre quantique orbital $M(-5/2, -3/2, \dots, +5/2)$ alors que c_M^+ , crée un électron dans un état localisé de nombre quantique orbital M' .

Les conséquences importantes de ce modèle sont les suivantes :

- i) $J_{k,k'} < 0$ donc un effet Kondo est toujours possible.
- ii) il existe un échange simultané de moment de spin et de moment orbital tel que $\Delta M = M' - M$ n'est pas limité aux seules valeurs ± 1 ou 0 comme pour le cas de l'interaction de la forme $\underline{\sigma} \cdot \underline{J}$.

Notons encore que pour un processus avec $M = M'$ la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien (3) sur tous les états possibles $n_M = c_M^+ c_M$ n'est pas nulle contrairement au cas de l'interaction (2). En conséquence, l'hamiltonien (3) contient à la fois une partie d'échange et une partie de diffusion directe. Il est alors souvent utile de clairement séparer les deux parties et on obtient finalement la forme suivante :

$$H = - \sum_{\substack{\underline{k}, \underline{k}' \\ M, M'}} J_{M, M'} c_{\underline{k}' M'}^* c_{\underline{k} M} (c_{M M'}^* c_M - \delta_{M M'} \langle n_M \rangle) + V \sum_{\substack{\underline{k}, \underline{k}', M}} c_{\underline{k}' M}^* c_{\underline{k} M} \quad (5)$$

le paramètre V comprenant alors toutes les contributions à la diffusion qui sont indépendantes du spin et du moment orbital.

Sur la base de cet hamiltonien ont été calculées en particulier les contributions à la résistivité^[6] et au pouvoir thermoélectrique^[7]. Comme on peut s'en rendre compte en considérant la forme de l'hamiltonien CS (Coqblin, Schrieffer) le champ cristallin va

jouer un rôle important dans l'interaction, l'état orbital y intervenant directement.

Les anomalies de la résistivité des composés CeAl_2 et CeAl_3 (fig. 1) ont été reproduites de façon satisfaisante^[5] et elles reflètent donc essentiellement la présence d'un effet Kondo et la structure des niveaux de champ cristallin de ces composés.

L'influence due au champ cristallin sur l'effet Kondo du Ce a été abordée également à partir de l'hamiltonien d'échange habituel (éq. 2) par Maranzana^[3]. L'auteur a essentiellement refait le calcul de perturbation original de Kondo en tenant compte de la levée de dégénérescence du multiplet fondamental $J = 5/2$ de Ce^{3+} (dans le cas d'une symétrie hexagonale, on obtient 3 doublets: $|\pm 5/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$, $|\pm 1/2\rangle$). Si l'état fondamental est l'un des doublets $|\pm 5/2\rangle$ ou $|\pm 3/2\rangle$ par exemple, on constate que dans la limite où $T \rightarrow 0$, il n'est plus possible d'avoir des diffusions avec renversement de spin qui soient élastiques et par conséquent la divergence de la probabilité de transition devrait disparaître. Pour que le mécanisme ait lieu, il faut que l'état intermédiaire fasse intervenir le doublet supérieur causant ainsi, selon Maranzana, un déplacement de la résonance équivalant à l'énergie de séparation des deux doublets. En définitive, les divergences du temps de relaxation apparaîtraient pour une ou deux énergies $E_k \neq E_F$ et la courbe de résistivité pourrait présenter un ou deux pics à des températures correspondant approximativement aux positions des doublets.

L'application de ce calcul a été faite au cas de CeAl_3 ^[9], le meilleur accord avec la résistivité expérimentale étant obtenu avec le doublet $|\pm 3/2\rangle$ comme niveau fondamental et une séparation totale de l'ordre de 50 K.

Le problème de la diffusion gauche par un ion Ce^{3+} a été considéré par Fert^[10] sur la base de l'interaction CS .

L'interaction :

$$H_{\text{C.S.}} = -J \sum_{\substack{\underline{k}, \underline{k}' \\ M, M'}} c_{\underline{k}'M'}^* c_{\underline{M}M'}^* c_{\underline{k}M} \quad (6)$$

n'agissant ici que sur les ondes partielles $\ell = 3$ des électrons de conduction ne provoque pas directement d'effet gauche. Un tel effet peut toutefois être obtenu par interférence entre la diffusion de l'onde partielle $\ell = 3$ par l'interaction (6) avec la diffusion d'une onde partielle avec ℓ pair.

Fert considère le cas d'un alliage dilué LaCe et tient compte de l'existence d'un potentiel V_ℓ indépendant du spin et agissant principalement sur les ondes partielles $\ell = 2$. Ainsi, il obtient un effet Hall par l'interférence entre l'onde partielle $\ell = 3$ diffusée par l'interaction d'échange CS et l'onde partielle $\ell = 2$ diffusée par un potentiel direct V (résultant de l'attraction d'une charge d'écrantage de l'impureté de Ce) .

Le cas de la diffusion gauche par le ion Ce^{3+} traité de cette manière illustre clairement le fait général qu'un mécanisme de diffusion gauche fait intervenir des ondes partielles de parité différente. Dans le cas d'une interaction résonante pour le Ce ce sont essentiellement les ondes $\ell = 3$ et $\ell = 2$ alors que par exemple le modèle de Kondo prend en considération les ondes $\ell = 0$ et $\ell = 1$.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Dépendance en température de R .

Les comportements en fonction de la température des cinq composés étudiés sont présentés aux fig. 2a et 2b où est reporté sur échelle logarithmique la pente initiale de la résistivité de Hall $R = \left. \frac{\partial \rho_H}{\partial H} \right|_{H \rightarrow 0}$ en fonction de $1/T$.

On remarque en particulier la similitude des comportements des deux composés cubiques $CeAl_2$ et $CeIn_3$ et celle des composés de structure hexagonale $CeAl_3$ et $CePt_5$; dans le cas de ces deux derniers systèmes, on constate qu'il y a pratiquement une différence d'un ordre de grandeur dans l'importance de l'effet.

Ces déviations de R par rapport à une variation linéaire en $1/T$, comme on peut le prévoir pour un système paramagnétique, peuvent être attribuées à l'effet du champ cristallin sur le multiplet $J = 5/2$ de Ce^{3+} .

Pour voir cela, nous considérons le calcul de la diffusion gauche fait par Giovannini^[11] à partir d'un hamiltonien de diffusion de la forme :

$$H_{sf} = V_0 - J_{ex} \underline{\sigma} \cdot \underline{J} + \lambda \underline{L} \cdot \underline{J} \quad (8)$$

Nous l'avons vu (chap. 2-IV), celui-ci peut être considéré comme un cas particulier d'une interaction générale :

$$H = \sum_{n=0}^{2J} \alpha_n (\underline{j} \cdot \underline{J})^n \quad (9)$$

De même, l'hamiltonien CS présenté au paragraphe précédent correspond également à la forme (9) pour un choix déterminé des coefficients α_n ^{|11|}.

Dans le cas de l'interaction (8), le terme de couplage orbital agissant sur les ondes p est équivalent au cas traité initialement par Kondo.

Le résultat du calcul de Giovannini (cf. chap. 2) montre que R (ou ρ_H) dépend de la polarisation du ion magnétique par l'intermédiaire des moyennes thermiques $\langle J_z \rangle$, $\langle J_z^2 \rangle$ et $\langle J_z^3 \rangle$.

Dans la limite à bas champ, pour un ion magnétique dégénéré, on a : $R \sim H/T$.

Lorsque le champ cristallin lève la dégénérescence du moment orbital, les comportements en fonction de la température de $\langle J_z \rangle$ et $\langle J_z^3 \rangle$ seront modifiés de façon différente.

En guise d'illustration, la fig. 3 montre le comportement de R_S (coefficient extraordinaire) dans le cas du Ce^{3+} dans un composé cubique, pour quelques cas particuliers des paramètres V_O et J_{ex} (a : $V_O \gg J_{ex}$; b : $V_O \ll J_{ex}$; c : $J_{ex} \approx -V_O$; d : $J_{ex} \approx V_O$).

On a tenu compte de l'occupation des niveaux de champ cristallin en calculant simplement :

$$\langle J_z \rangle = \sum_n \langle n | J_z | n \rangle \cdot f_n \quad f_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}$$

$$\beta = 1/k_B T$$

et R a été normalisé par rapport à la concentration c_i de ions Ce^{3+} , au paramètre de couplage orbital λ et au nombre de porteurs de charge n .

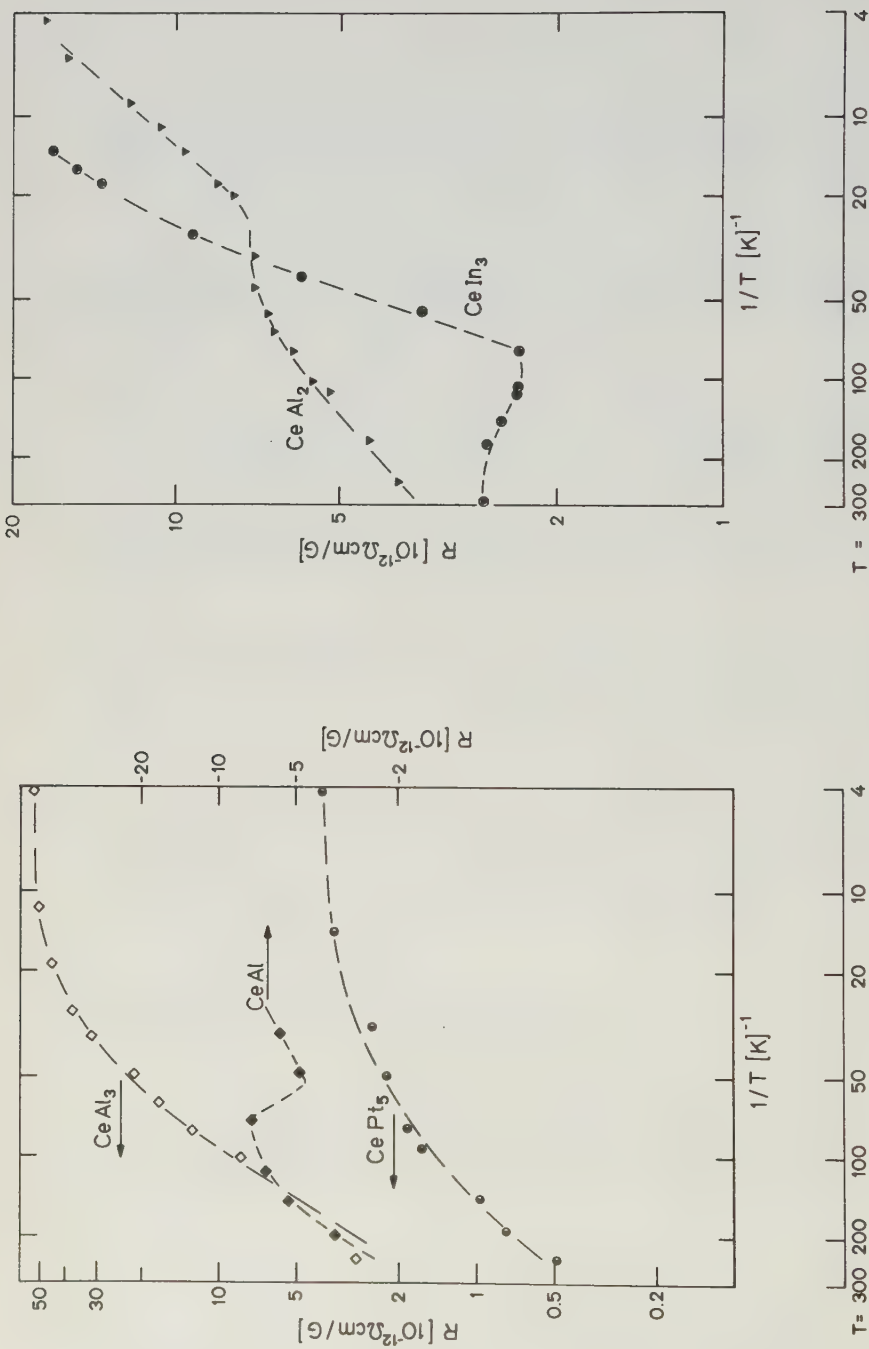


Figure III2-2. Dépendance en température du coefficient de Hall initial des composés intermétalliques de Ce (a) et (b).

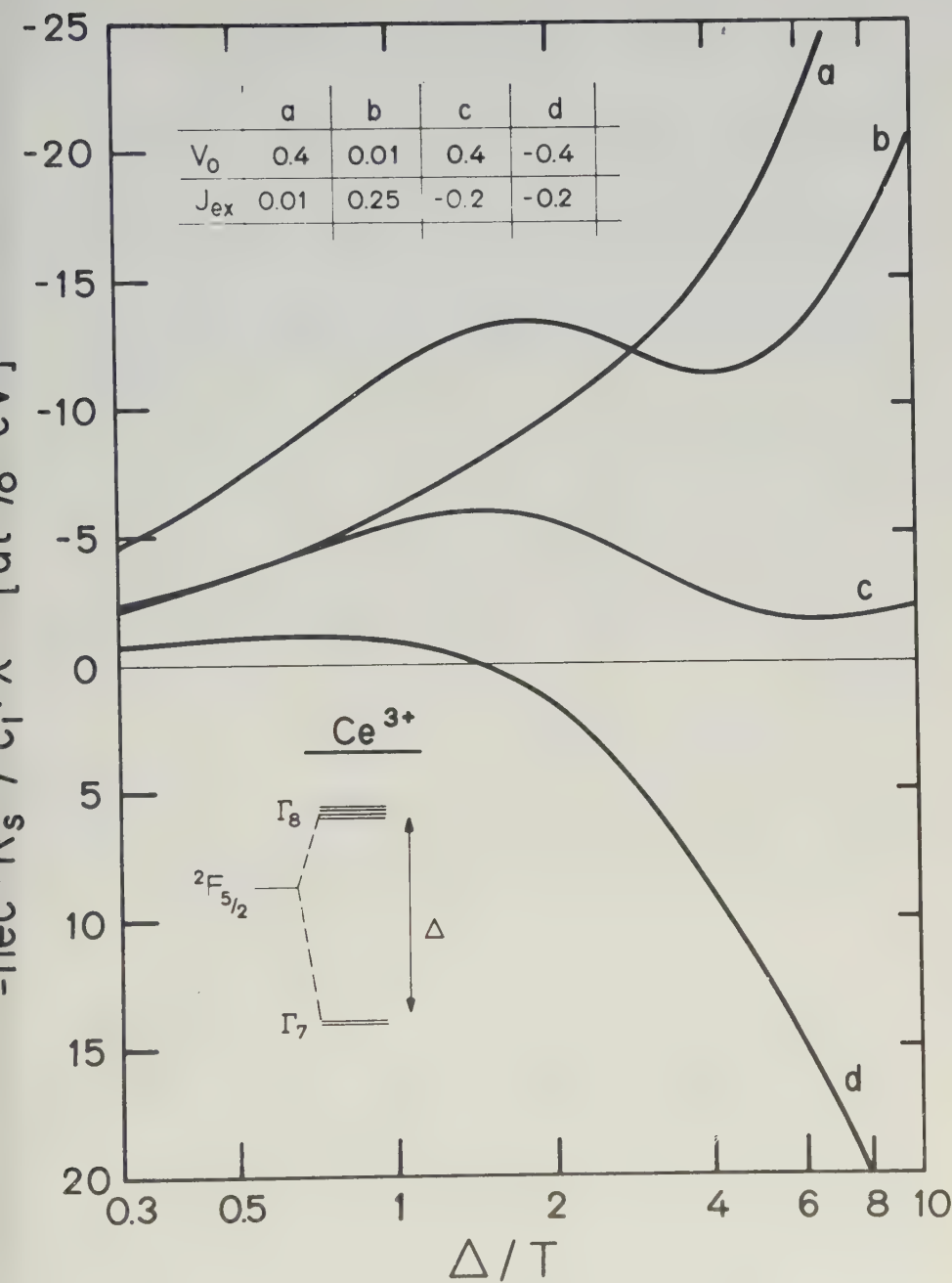


Figure III2-3 . Coefficient de Hall extraordinaire R_s en fonction de l'occupation des niveaux de champ cristallin cubique de Ce^{3+} .

b) Cas particulier des composés intermétalliques .

L'apparition d'un effet Kondo dans des systèmes concentrés comme CeAl_2 , CeIn_3 , etc. .. est un fait intrigant. En effet l'existence possible d'interactions entre ions Ce^{3+} , par exemple du type RKKY, devrait en principe agir de façon radicale sur le temps de relaxation des mécanismes de diffusion à l'origine de l'effet^[12]. Or des composés comme CeAl_2 ou CeIn_3 présentent à la fois une anomalie de résistivité et à plus basse température un ordre magnétique.

On peut donc penser que, dans le domaine paramagnétique de ces composés intermétalliques, un ion Ce^{3+} ne sent pas trop la présence de ses plus proches voisins et que la description des processus de diffusion des électrons de conduction en considérant le problème pour un ion magnétique isolé reste valable pour l'essentiel.

Il est clair que pour des systèmes où les ions magnétiques occupent les sites d'un réseau périodique, un potentiel indépendant du spin ne doit pas contribuer à la diffusion et l'interaction (8) se réduit alors au terme d'échange et au terme de couplage orbital :

$$H_{sf} = - J_{ex} \underline{\sigma} \cdot \underline{J} + \lambda \underline{L} \cdot \underline{J} \quad (10)$$

Nous allons considérer cette interaction d'un point de vue "phénoménologique" (un échange de spin et de moment orbital) et voir en particulier que les "anomalies" observées de l'effet Hall peuvent être décrites à partir de celle-ci en considérant la levée de la dégénérescence du multiplet $J = 5/2$ du Ce^{3+} par le champ cristallin.

1 - CeAl₂

i) Dépendance en champ magnétique de ρ_H à basse température :

La fig. 4 montre les isothermes $\rho_H(H)$ à 4,2 K et 7,8 K . On remarque que la résistivité de Hall à 4,2 K atteint un maximum pour environ 60 kG puis décroît .

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que les TRAl₂ présentaient une résistivité de Hall variant fortement dans la région $T < 30$ K , ceci indépendamment du moment magnétique de la terre rare comme on le constate avec LaAl₂ .

Nous avons alors considéré la différence $\rho_H(\text{CeAl}_2) - \rho_H(\text{LaAl}_2)$ comme la résistivité de Hall extraordinaire due à la présence d'un électron 4f .

Par ailleurs des mesures d'aimantation de CeAl₂ à 4,2 K^[13] indiquent un moment magnétique en accord avec celui du doublet Γ_7 .

La dépendance en champ magnétique de $\langle J_z \rangle$, $\langle J_z^2 \rangle$ et $\langle J_z^3 \rangle$ pour ce doublet Γ_7 (moment effectif : $5/3 g_J |\mu_B|$) peut se calculer aisément et la fig. 5 montre le fit de ρ_H^{ex} obtenu avec les valeurs :

$$\underline{|J_{\text{ex}}| = 0,6 \text{ eV}} \qquad \underline{\lambda = - 0,05 \text{ eV}}$$

ii) Dépendance en température de la pente initiale de $\rho_H(H)$:

Le calcul de R dans la limite $H \rightarrow 0$ a été fait avec les valeurs de J_{ex} et λ obtenues ci-dessus et en ajustant la différence d'énergie Δ entre le doublet Γ_7 et le quadruplet Γ_8 (cf. AII) de manière à reproduire le mieux possible le "palier" que présente la courbe expérimentale entre 20 K et 50 K environ.

La fig. 6 montre le résultat obtenu avec $\Delta = 120$ K . R_s représente la partie extraordinaire et les points expérimentaux

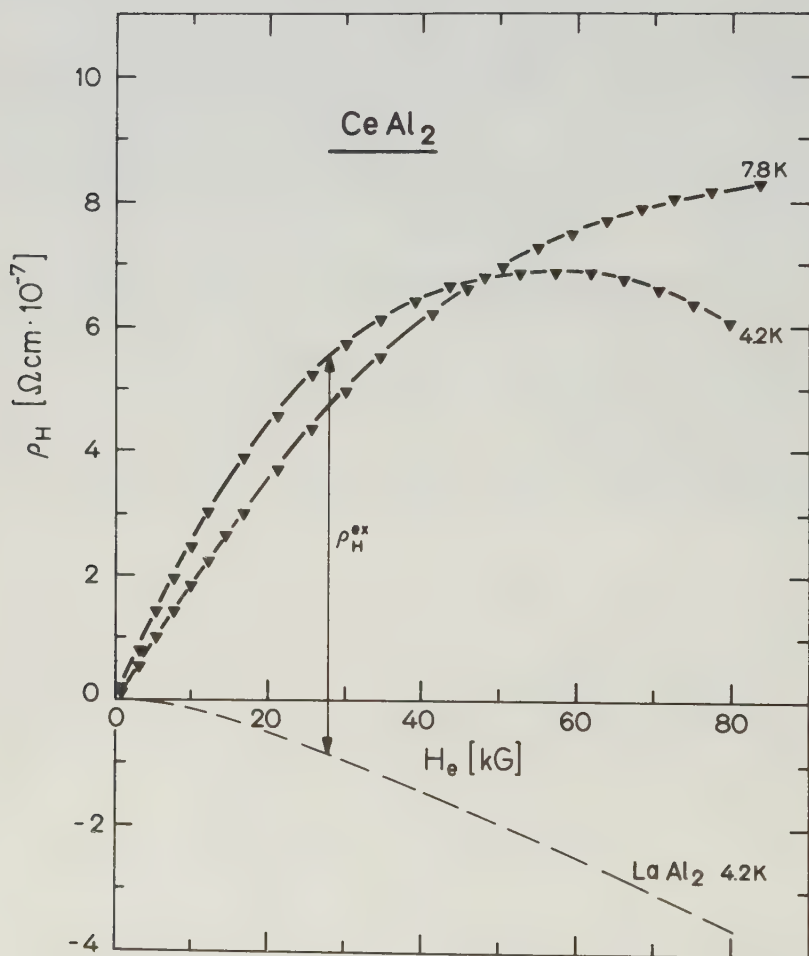


Figure III2-4 . Résistivité de Hall en fonction du champ magnétique pour CeAl_2 à 4,2 K et 7,8 K . Est indiqué le comportement de LaAl_2 à 4,2 K , permettant d'extraire la contribution extraordinaire .

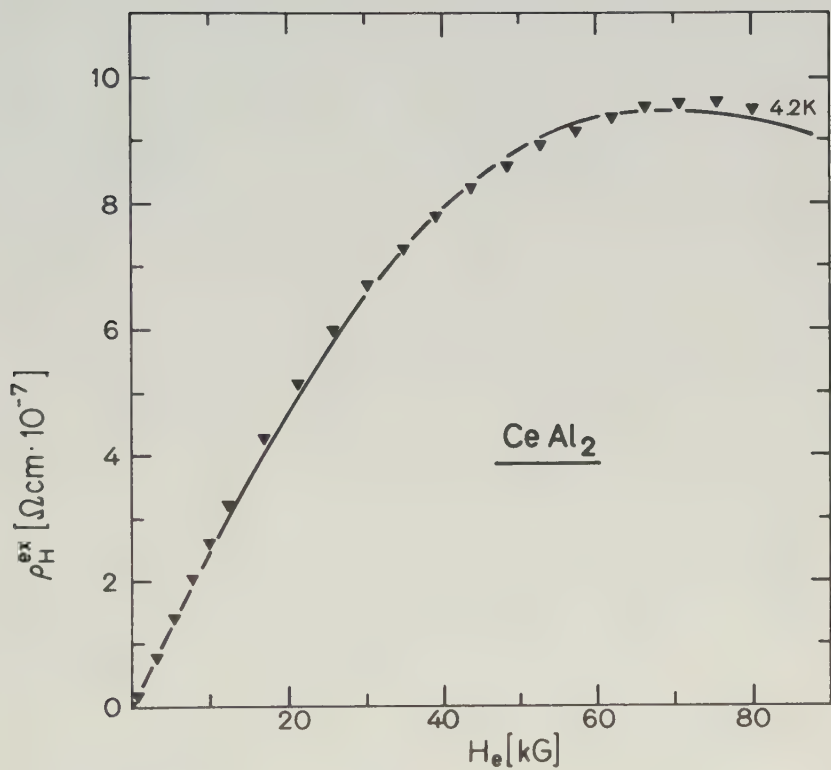


Figure III2-5 . Résistivité de Hall extraordinaire observée et calculée à 4,2 K .

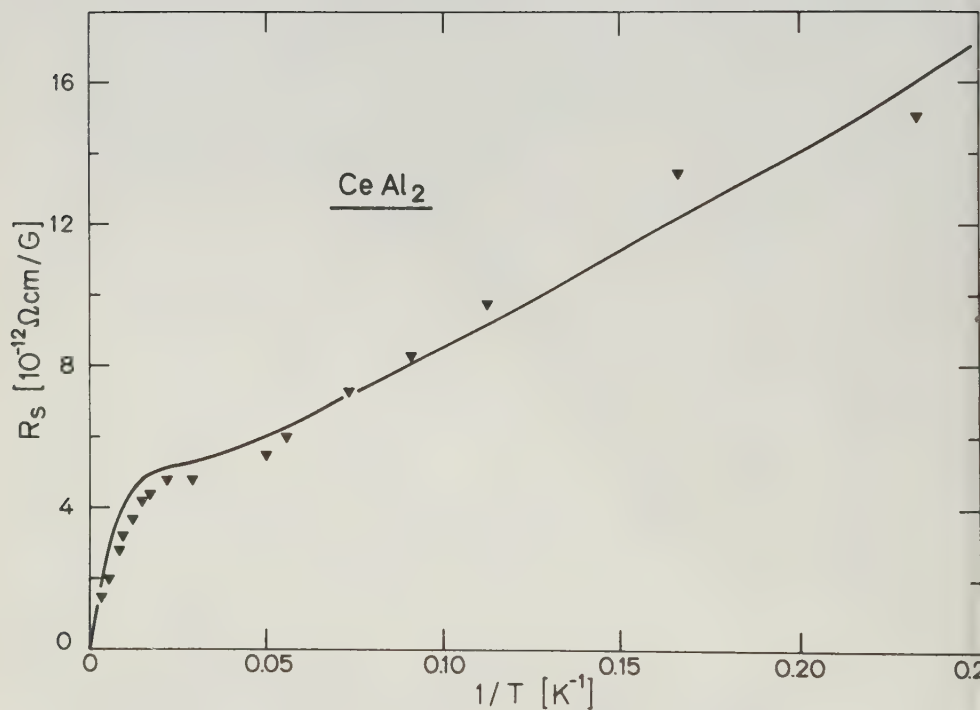


Figure III2-6 . Dépendance en température du coefficient de Hall extraordinaire (on a soustrait R_0 obtenu par extrapolation vers $1/T \rightarrow 0$) . Points expérimentaux et courbe calculée en fonction de l'occupation des niveaux de champ cristallin .

correspondent aux valeurs mesurées auxquelles on a soustrait la constante ordinaire $R_0 = + 2,5.10^{-12}$ ($\Omega \cdot \text{cm/G}$) obtenue en extrapolant vers $1/T \rightarrow 0$.

Notons que, dans la limite $H \rightarrow 0$, on peut écrire (cf. chap. 2-IV et AII) :

$$R_s \approx \text{cste.} \lambda (a(J_{\text{ex}}^2) \langle J_z \rangle + b(J_{\text{ex}}^2) \langle J_z^3 \rangle) \quad (11)$$

Pour $J_{\text{ex}} = 0,6$ eV le rapport des expressions $a(J_{\text{ex}}^2) / b(J_{\text{ex}}^2)$ vaut 1,4 et varie assez lentement avec J_{ex} . De même pour la dépendance en champ de ρ_H^{ex} l'importance relative des différents termes en $\langle J_z \rangle$, $\langle J_z^2 \rangle$ et $\langle J_z^3 \rangle$ est assez peu sensible à la valeur de J_{ex} .

Par conséquent il n'y a pas un couple unique de valeurs de J_{ex} et λ permettant d'ajuster les courbes expérimentales tel que nous l'avons fait ci-dessus. En fait nous avons choisi un ordre de grandeur pour J_{ex} et ensuite fait varier λ qui apparaît lui comme facteur.

En définitive on ne peut guère déduire de ce traitement que les valeurs relatives de l'échange de spin et de l'échange de moment orbital. Dans le cas particulier on a donc :

$$\underline{J_{\text{ex}} / \lambda \sim 10}.$$

iii) Magnétorésistance transverse :

Lorsque $\lambda \ll J_{\text{ex}}$ l'effet du terme asymétrique de l'interaction (10) sur la résistivité est négligeable^[11]. Nous avons donc calculé la dépendance en champ magnétique de la résistivité c-à-d. essentiellement la magnétorésistance négative et isotrope due à l'interaction d'échange $- J_{\text{ex}} \underline{\sigma} \cdot \underline{J}$.

La courbe pleine de la fig. 7 est le résultat obtenu à $T = 4,2$ K avec $J_{\text{ex}} = 0,6$ eV. On constate que la magnétorésistance transverse observée est nettement plus forte.

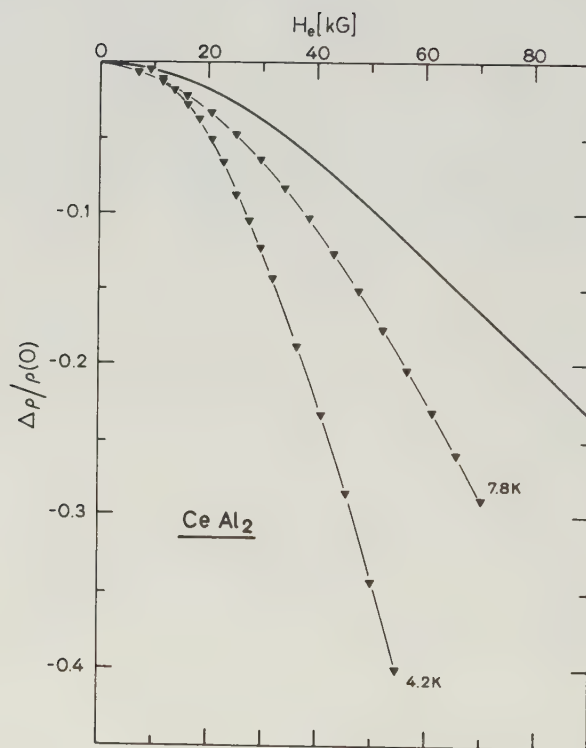


Figure III2-7 . Magnétorésistance transverse . La courbe continue représente la magnétorésistance négative et isotrope due à l'interaction d'échange (cf. texte) pour $T = 4,2$ K .

Ce large écart pourrait être expliqué par la contribution anisotrope à la magnétorésistance due principalement à l'interaction des électrons de conduction avec le moment quadrupolaire de la couche 4f ^[14] (anisotrope dans le sens de différent pour le moment magnétique polarisé perpendiculairement ou parallèlement au courant) .

Toutefois dans le cas d'un doublet de Kramers l'effet ne peut provenir que de niveaux excités ^[15] ($\sim g_{\mu_B} H / \Delta$) et pour CeAl_2 à 4,2 K avec $\Delta = 100$ K cette contribution devrait être assez faible .

D'autre part si l'on considère l'interaction résonante décrite par l'hamiltonien CS , il y a également anisotropie de la magnétorésistance ^[10] . Remarquons que l'existence d'une anisotropie de la magnétorésistance est un fait général qui , comme la diffusion gauche , résulte d'un moment angulaire non nul pour le ion magnétique localisé.

Dans le cas particulier des mesures de la fig. 7 il est difficile , sans mesure simultanée de la magnétorésistance longitudinale qui permettrait de séparer la partie isotrope de la partie anisotrope , de discuter de l'origine des contributions anisotropes apparemment existantes.

2 - CeIn₃

CeIn_3 est cubique et donc comme pour CeAl_2 , le champ cristallin sépare le multiplet $J = 5/2$ en un doublet (Γ_7) et un quadruplet (Γ_8) . A 10 K un ordre antiferromagnétique apparaît ^[16] . En conséquence nous ne considérons ici que le comportement dans la région paramagnétique .

La fig. montre le comportement du coefficient de Hall initial en fonction de $1/T$. On observe une anomalie assez semblable au cas CeAl_2 mais apparaissant à température plus élevée conséquence d'une plus grande séparation entre doublet et quadruplet.

La courbe continue représente le coefficient de Hall

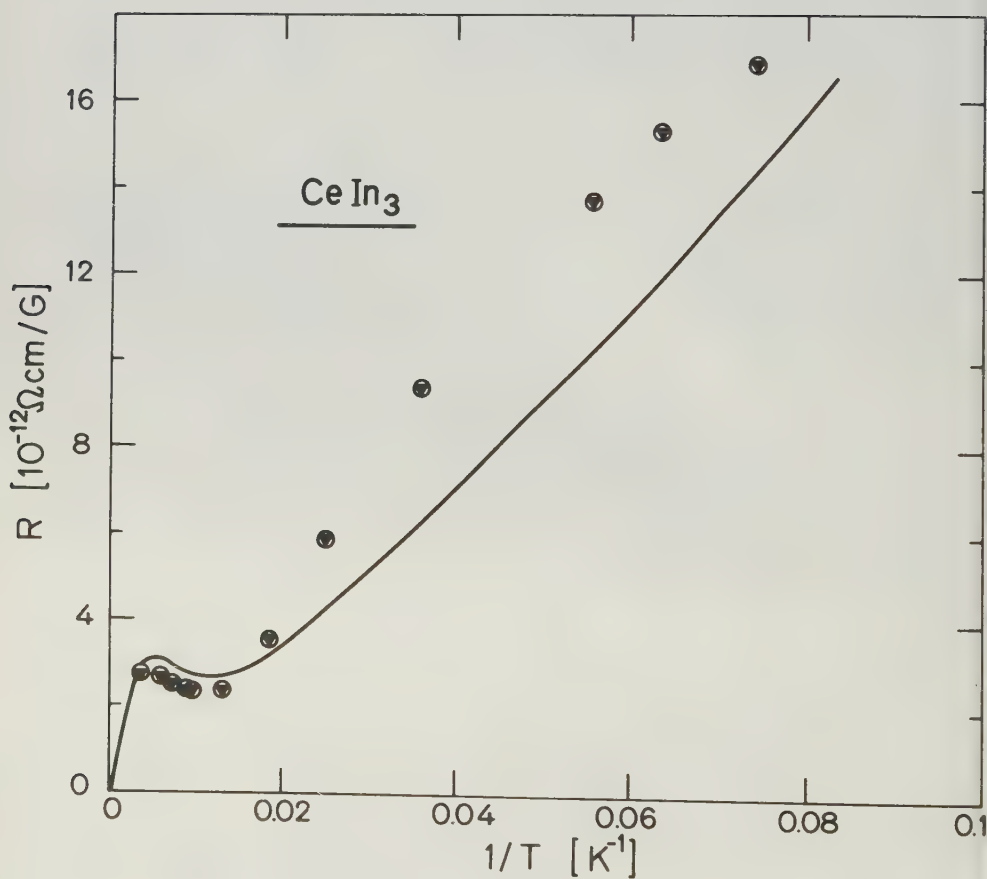


Figure III2-8 Coefficient de Hall initial en fonction de $1/T$. Points expérimentaux et coefficient extraordinaire R_s calculé en fonction de l'occupation des niveaux de champ cristallin (cf. texte).

extraordinaire calculé avec :

$$\underline{|J_{ex}| = 0,9 \text{ eV}} \quad \underline{\lambda = -0,1 \text{ eV}} \quad \underline{\Delta = 300 \text{ K}}$$

de manière à reproduire au mieux l'anomalie .

Cette courbe n'a ici qu'un intérêt qualitatif , le comportement expérimental ne permettant guère d'évaluer la contribution ordinaire par extrapolation vers $1/T \rightarrow 0$.

La croissance de R au-dessous de 50 K semble indiquer l'influence du champ moléculaire. Toutefois nous n'avons pas pu reproduire ce comportement de façon satisfaisante avec des valeurs raisonnables de la constante de champ moléculaire et la courbe est obtenue avec $\lambda_{mol} = 0$ (cf. AII) . (d'après Buschow et al^[16], la température de Curie paramagnétique extrapolée à partir de la courbe de susceptibilité vaut : $\theta_p = -46 \text{ K}$) .

3 - CeAl₃ et CePt₅

Ces deux composés sont de structure hexagonale et le champ cristallin sépare le multiplet $J = 5/2$ en trois doublets $|\pm 1/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$ et $|\pm 5/2\rangle$.

Pour CeAl₃ l'analyse de différentes propriétés : résistivité , susceptibilité magnétique etc. .. semble indiquer que le doublet fondamental est $|\pm 3/2\rangle$ et que la séparation totale est de l'ordre de 100 K .

i) Dépendance en champ magnétique de ρ_H à 4,2 K :

Les fig. 9 et 10 montrent les isothermes $\rho_H(H)$ à 4,2 K . On remarque un comportement différent pour les deux composés : pour CeAl₃ ρ_H tend à saturer alors que pour CePt₅ , dès environ 40 kG , la croissance de ρ_H augmente .

Ces comportements peuvent probablement s'expliquer en

considérant la différence d'énergie entre le doublet fondamental et le premier doublet excité.

En effet pour un polycristal de structure hexagonale il s'agit de tenir compte du moment magnétique suivant la direction axiale et dans le plan perpendiculaire à celle-ci. Les opérateurs J^+ et J^- n'ont des éléments de matrice non nuls que pour le doublet $|\pm 1/2\rangle$ et en conséquence si le doublet fondamental est $|\pm 3/2\rangle$ l'aimantation perpendiculaire proviendra du mélange par le champ magnétique des niveaux excités dans le doublet fondamental ($\sim H^2 / \Delta$).

Dans le cas de CeAl_3 , Mader et al ^[17] considèrent l'hamiltonien de champ cristallin :

$$H_{C.C.} = B_2^O O_2^O + B_4^O O_4^O \quad (12)$$

et à partir du modèle de charge ponctuelle ils estiment :

$$B_2^O / B_4^O = + 30$$

En traitant le champ magnétique comme perturbation, ils obtiennent pour H perpendiculaire les énergies propres suivantes :

$$E (\pm 5/2) = + 3\Delta/5 + 5(g\mu_B H)^2 / 4\Delta \quad (2x)$$

$$E (\pm 1/2) = - \Delta/5 \pm (3/2)g\mu_B H + 10(g\mu_B H)^2 / \Delta \quad (13)$$

$$E (\pm 3/2) = - 2\Delta/5 - 9(g\mu_B H)^2 / 2\Delta \quad (2x)$$

où $\Delta = 20 B_2^O$ représente la séparation totale.

Si l'on calcule alors :

$$\langle J \rangle_{\text{poly}} = 1/3 \langle J_z \rangle + 2/3 \langle J_x \rangle \quad (14)$$

en faisant varier Δ , on peut modifier fortement l'importance de l'aimantation induite.

A la fig. 9, pour CeAl_3 , est tracée la courbe d'aimantation obtenue avec un écart de 24 K (correspondant à $\Delta = 120$ K) entre le doublet fondamental $|\pm 3/2\rangle$ et le doublet supérieur

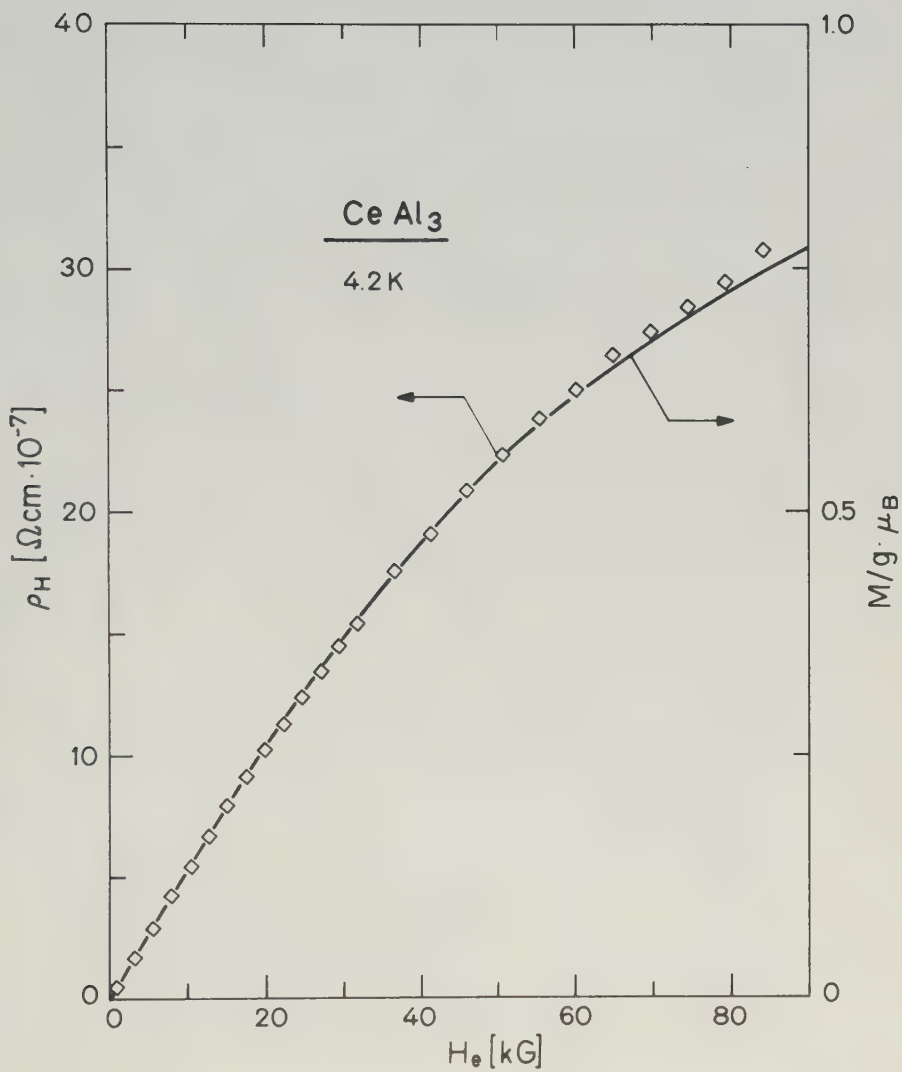


Figure III2-9 . Résistivité de Hall observée en fonction du champ magnétique à 4,2 K et aimantation calculée pour le doublet fondamental $|\pm 3/2\rangle$ et le premier doublet excité situé à 24 K .

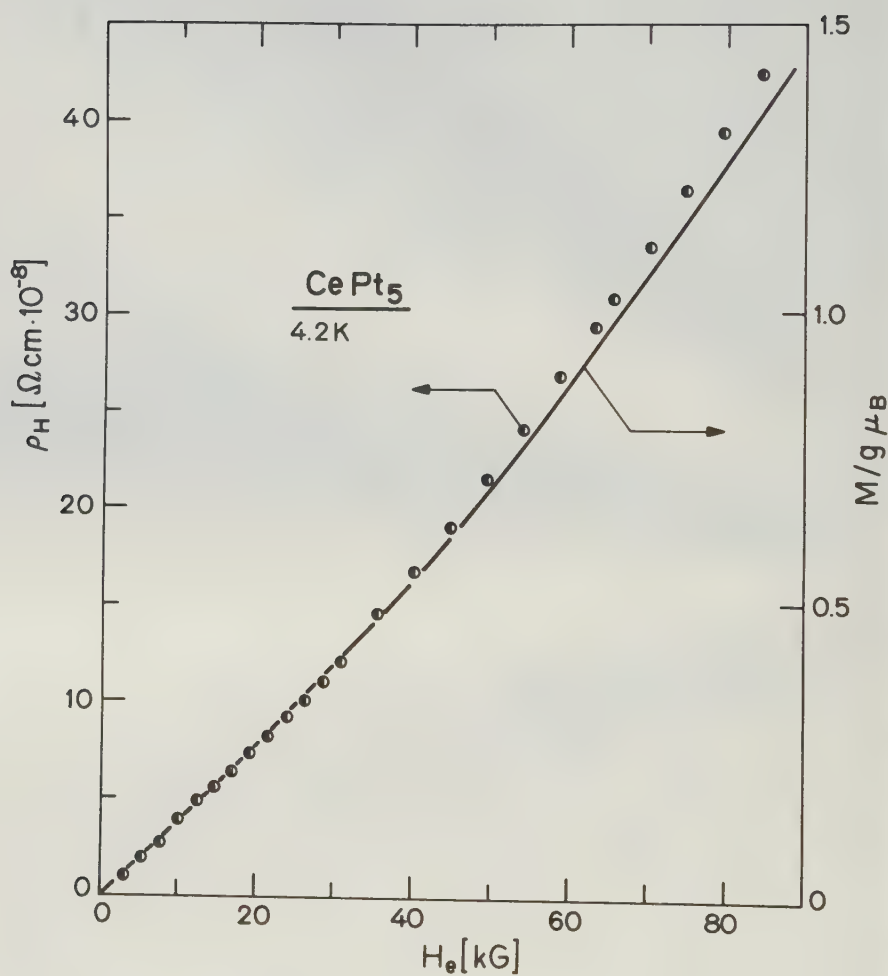


Figure III2-10 . Résistivité de Hall observée en fonction du champ magnétique à $4,2 \text{ K}$ et aimantation calculée pour le doublet fondamental $|\pm 3/2\rangle$ et le premier doublet excité situé à 8 K .

$|\pm 1/2\rangle$.

Pour un écart trois fois plus petit, soit 8 K , on a la courbe reproduite à la fig. 10 en regard de la résistivité de Hall de CePt_5 .

Ces comparaisons entre les comportements de l'aimantation et de la résistivité de Hall ρ_H montrent que l'analyse de la dépendance en champ magnétique de cette dernière est délicate pour des systèmes polycristallins de structure hexagonale, la seule considération du doublet fondamental n'étant peut-être pas suffisante dans le cas particulier.

ii) Dépendance en température de R :

Les fig. 11 et 12 montrent le coefficient de Hall initial R en fonction de $1/T$.

Nous avons tenté de reproduire l'allure de ce comportement expérimental en calculant R_s pour différentes situations des trois doublets (cf. AII) . La courbe continue tracée pour CePt_5 a été obtenue avec $|\pm 3/2\rangle$ comme fondamental puis successivement $|\pm 5/2\rangle$ et $|\pm 1/2\rangle$ situés respectivement à 12 K et 30 K .

Les paramètres d'échange valent :

$$\begin{array}{lcl} |J_{\text{ex}}| & = & 0,65 \text{ eV} \\ \lambda & = & -0,08 \text{ eV} \end{array}$$

On retrouve bien qualitativement le comportement expérimental mais il est clair que l'anisotropie cristalline rend ce genre de calcul simple assez approximatif.

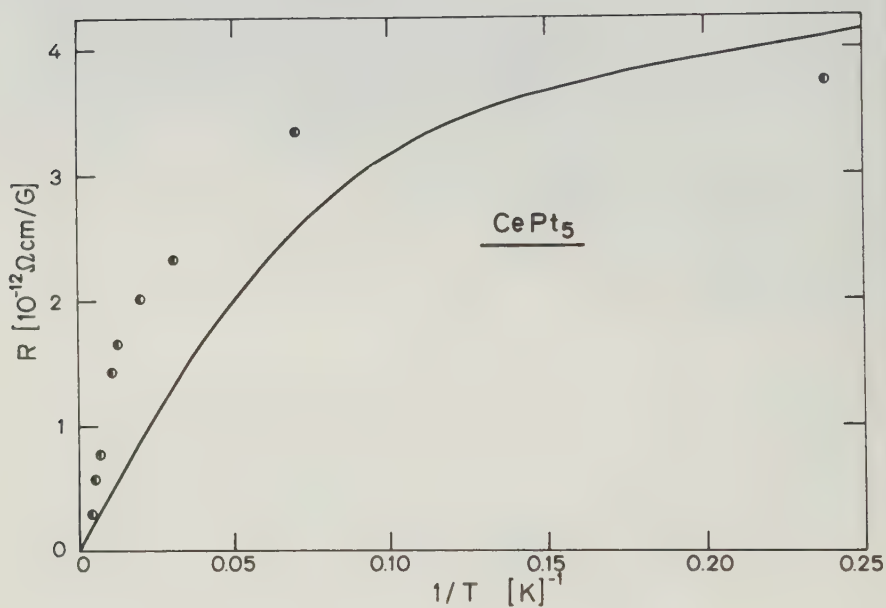


Figure III2-11 . Coefficient de Hall initial en fonction de $1/T$. Points expérimentaux et coefficient extraordinaire R_s calculé en fonction de l'occupation des niveaux de champ cristallin (cf. texte) .

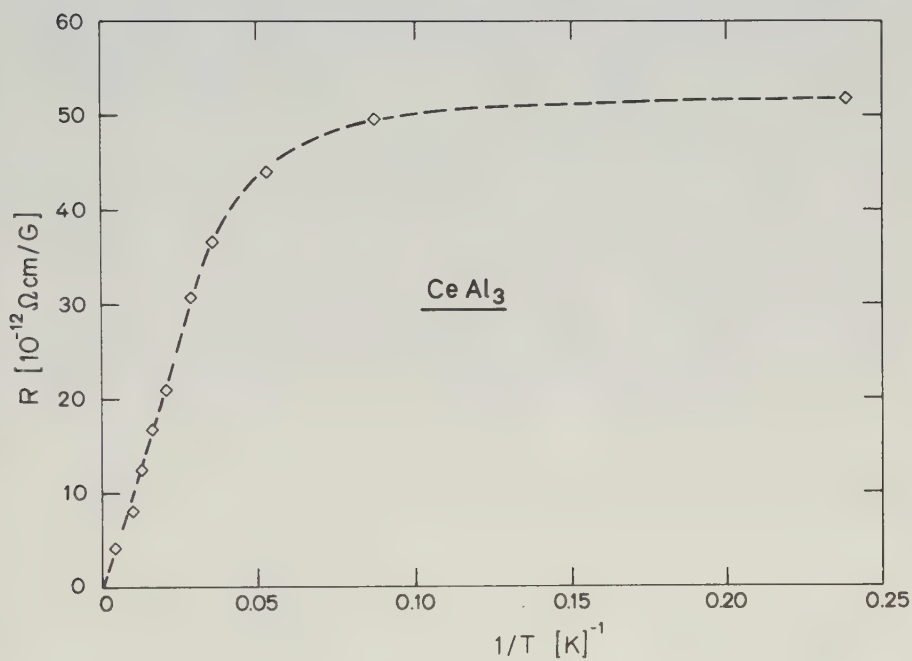


Figure III2-12 . Coefficient de Hall initial en fonction de $1/T$.

4 - CeAl

CeAl est orthorhombique et un ordre antiferromagnétique apparaît à 10 K .

Les Ce^{3+} occupent dans la maille cristalline deux sites non équivalents mais de même symétrie ponctuelle. ^[18]

En conséquence l'effet du champ cristallin est différent à chacun de ces sites, le multiplet $J = 5/2$ est séparé en trois doublets (ion de Kramers) avec des fonctions d'onde et des énergies propres différentes pour chacun d'eux.

La fig. 13 montre la variation du coefficient de Hall initial en fonction de $1/T$ et l'anomalie entre 50 K et 100 K que l'on peut attribuer aux changements d'occupation des niveaux de champ cristallin.

On remarque encore le signe négatif de l'effet contrairement aux autres composés étudiés.

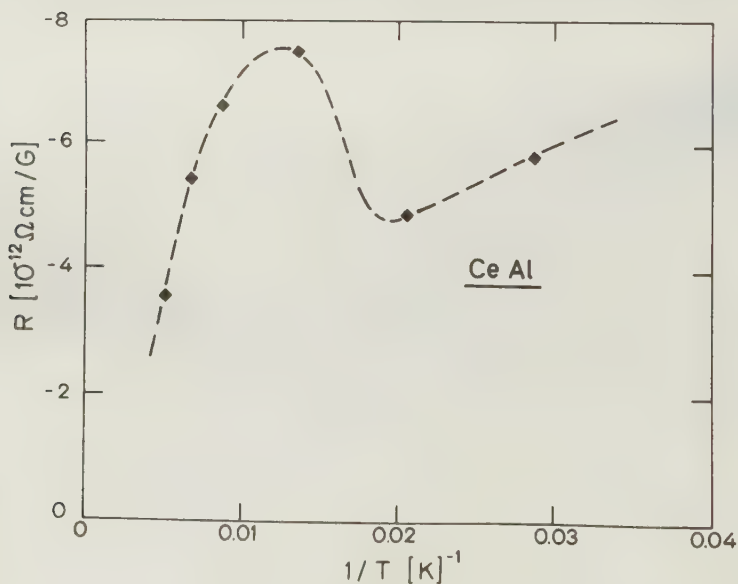


Figure III2-13 . Coefficient de Hall initial en fonction de $1/T$.

III. Discussion.

Nous avons vu comment le champ cristallin, lorsqu'il lève la dégénérescence orbitale du ion magnétique, agit en quelque sorte comme un "révélateur" et peut permettre en principe de distinguer les différentes contributions à la diffusion gauche.

Il a été possible de décrire en particulier le comportement en fonction de la température du coefficient de Hall initial à partir d'une interaction simple (rel. 10) comprenant un terme d'échange de spin et un terme d'échange de moment orbital.

Le coefficient de Hall, obtenu par une méthode de calcul permettant de tenir compte des contributions avec renversement de spin à la diffusion gauche^[11] peut s'écrire dans la limite où $H \rightarrow 0$:

$$R_S \sim \lambda \cdot (a \langle J_z \rangle + b \langle J_z^3 \rangle) \quad (12)$$

Le calcul des moyennes $\langle J_z \rangle$ $\langle J_z^3 \rangle$ en fonction de l'occupation des niveaux de champ cristallin permet d'obtenir, du moins dans les cas les plus favorables comme pour CeAl_2 , un bon accord avec le comportement expérimental.

Dans tous les cas l'aspect qualitatif est présent.

Une interprétation plus approfondie des résultats expérimentaux implique toutefois d'examiner le problème de la diffusion gauche par le cérium de manière plus précise.

Nous avons vu que celle-ci fait intervenir la diffusion d'ondes partielles de parité différente. Le fait que de nombreux composés de Ce présentent des propriétés particulières que l'on peut attribuer à l'interaction de mélange entre états 4f et la bande de conduction laisse supposer que l'onde partielle $l = 3$

doit jouer un rôle prépondérant. Il s'agit alors de voir quelles sont les autres ondes partielles et les interactions possibles permettant d'interférer avec une diffusion pour

$$\ell = 3 .$$

Une possibilité consiste à considérer l'interaction (10) qui peut s'écrire d'une façon plus générale lorsqu'elle agit sur les différentes ondes partielles des électrons de conduction :

$$H = H_{\text{éch. spin}} + H_{\text{éch. orb.}} \quad (13)$$

$$H_{\text{éch. spin}} = - 4\pi \sum_{\ell} (g-1) \Gamma_{(\ell)} / N \cdot \sum_{\underline{k}, \underline{k}', m} Y_{\ell, m}^*(\Omega_{\underline{k}}) Y_{\ell, m}(\Omega_{\underline{k}'}) \quad (13a)$$

$$\times \underline{J} \cdot \underline{\sigma}_{\sigma, \sigma'} a_{\underline{k}\sigma}^* a_{\underline{k}'\sigma'}$$

$$H_{\text{éch. orb.}} = 4\pi \sum_{\ell} \lambda_{(\ell)} / N \sum_{\underline{k}, \underline{k}', m} Y_{\ell, m}^*(\Omega_{\underline{k}}) Y_{\ell, m}(\Omega_{\underline{k}'}) \quad (13b)$$

$$\times \underline{J} \cdot \underline{\ell} a_{\underline{k}\sigma}^* a_{\underline{k}'\sigma'}$$

où les $Y_{\ell, m}(\Omega_{\underline{k}})$ représentent les harmoniques sphériques.

Dans le cas d'ondes partielles $\ell = 0, 1$ on retrouve bien le terme d'échange habituel :

$$H_{\text{éch. spin}} = - (g-1) \underline{\sigma} \cdot \underline{J} \quad (\ell = 0) \quad (14a)$$

et le terme d'échange de moment orbital qui a la forme antisymétrique :

$$H_{\text{éch. orb.}} \sim i \lambda (\underline{k} \times \underline{k}') \cdot \underline{J} \quad (\ell = 1) \quad (14b)$$

Dans le cas d'ondes partielles $\ell > 1$, on peut montrer que le terme antisymétrique est de la forme^[20] :

$$H_{\text{éch. orb.}}^{(\ell)} \sim i \lambda(\underline{k}, \underline{k}') (\underline{k} \times \underline{k}') \cdot \underline{J} \quad (15)$$

où maintenant le paramètre λ dépend de l'angle entre les vecteurs d'onde $\underline{k}$ et $\underline{k}'$.

On peut alors examiner les interactions (13a) et (13b) agissant sur les ondes partielles $\ell = 2, 3$. On constate que par rapport au cas traité avec $\ell = 0, 1$ la différence réside essentiellement dans la dépendance angulaire des paramètres λ et Γ .

Nous avons également vu au paragraphe I que la diffusion par les ions Ce^{3+} peut être décrite par l'interaction CS qui contient un échange simultané de spin et de moment orbital.

Toutefois si l'on considère le potentiel d'interaction de mélange comme ayant la symétrie sphérique, seule l'onde partielle $\ell = 3$ va intervenir et il est à nouveau nécessaire de faire apparaître une autre interaction diffusant les ondes d. Celle-ci pourrait être, dans le cas de composés intermétalliques, l'interaction directe d'échange de spin.

En définitive il se pose le problème de voir quelles sont les interactions et quelles sont les ondes diffusées qui dominent.

De ce point de vue, les comportements expérimentaux des systèmes où une interaction de mélange est prépondérante (CeAl_2 , CeAl_3 , CeIn_3) et ceux où cela n'est pas le cas (CePt_5 , CeAl), ne semblent pas présenter de différences essentielles.

Si l'on examine la région de température ($k_B T \gg \Delta$) où le coefficient de Hall tend vers une dépendance linéaire en $1/T$ (ion libre Ce^{3+}) on peut écrire :

$$R_S \approx N_{\text{vol.}} \alpha \cdot (1/k_B T) \quad (16)$$

où $N_{\text{vol.}}$ est le nombre de ion Ce^{3+} par volume unité et où α devrait grossièrement refléter les énergies d'interaction à l'origine de l'effet.

Pour les composés où la pente de $R_{\text{exp.}}$ en fonction de $1/T$

peut être déterminée, on obtient les valeurs ci-dessous :

	CeAl_2	CeAl_3	CePt_5	CeAl
$\frac{\partial R}{\partial (1/T)} \cdot 10^{-10} \cdot \Omega \text{cm.K} / \text{G} $	+ 3,15	+ 11,2	+ 1,82	- 10,0
nombre Ce^{3+} / maille	8	2	1	8
$ \alpha $ [unités arb.]	2,05	9,60	2,00	5,10

On voit donc que l'effet est de même importance pour CeAl_2 et CePt_5 et que par rapport à ceux-ci, il y a un facteur 2 et 5 respectivement pour CeAl et CeAl_3 .

Si l'on examine les composés de Ce et leurs propriétés en considérant la position du niveau 4f par rapport au niveau de Fermi, CeAl_3 semble être le cas où ces deux énergies sont très proches et où il existe donc une forte interaction de mélange. Les propriétés à basse température (résistivité, susceptibilité, chaleur spécifique, pour $T < 1 \text{ K}$) indiquent un comportement qui ne correspond pas à celui d'un doublet fondamental de Kramers mais plutôt à un état singulet résultant de la compensation complète de spin et de moment orbital entre moment 4f et électrons de conduction. [6], [21]

Il est donc possible que l'importance sensiblement plus grande de l'effet Hall pour CeAl_3 soit le reflet de l'existence d'une forte interaction de mélange (ou en d'autres termes d'un niveau virtuel 4f étroit avec une densité d'états élevées au niveau de Fermi).

Notons enfin que le paramètre d'échange $J_{\text{ex}} = 0,6 \text{ eV}$ qui nous a permis de décrire le comportement de CeAl_2 , signifierait une constante d'échange effective $|\Gamma| = 4 \text{ eV}$

$$(J_{\text{ex}} = (g_J - 1) \Gamma)$$

Il est difficile de juger la signification de cette valeur sans préciser mieux le mécanisme qu'elle doit représenter.

On le voit, le calcul explicite de l'effet Hall en considérant les mécanismes les plus probables tel que nous l'avons brièvement décrit plus haut, apparaît comme l'étape suivante indispensable à réaliser.

IV. REFERENCES.

- [1] M.B MAPLE, L.E. DELONG, B.C. SALES, à paraître
- [2] J. KONDO, Progr. of Theor. Phys. 32 , 37 , (1964)
- [3] B. COQBLIN, J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 185 , 847 , (1969)
- [4] P.W. ANDERSON , Phys. Rev. 124 , 41 , (1961)
- [5] J.R. SCHRIEFFER, P.A. WOLFF , Phys. Rev. 149 , 491 , (1966)
- [6] B. CORNUT, B. COQBLIN, Phys. Rev. B5 , 4541 , (1972)
- [7] A.K. BHATTACHARJEE, B. COQBLIN, Phys. Rev. B13 , 3441, (1976)
- [8] F.E. MARANZANA, Phys. Rev. Lett. 25 , 239 , (1970)
F.E. MARANZANA, P. BIANCHETTI, phys. stat. sol. B43 , 601 ,
(1971)
- [9] H.J. van DAAL, F.E. MARANZANA, K.H.J. BUSCHOW,
J. de Physique 32 , suppl. 2-3, 424 , (1971)
- [10] A. FERT, J. Phys. F3 , 2126 , (1973)
- [11] B. GIOVANNINI, J. of Low Temp. Phys. 11 , 489 , (1973)
- [12] R.J. HARRISON, M.W. KLEIN, Phys. Rev. 154 , 540 , (1967)
- [13] B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, H.G. PURWINS, E. WALKER,
Sol. state comm. 17 , 1525 , (1975)
- [14] A. FERT, Physica B86-88 , 491 , (1977)
- [15] A. FERT, R. ASOMOZA, D.H. SANCHEZ, D. SPANHAARD,
Phys. Rev. B16 , 5040 , (1977)
- [16] K.H.J. BUSCHOW, H.W. de WIJN, A.M. van DIEPEN,
J. Chem. Phys. 50 , 137, (1969)

- [17] K.H. MADER, W.M. SWIFT, J. Phys. Chem. Sol. 29 , 1759 , (1968)
- [18] C. BECLE, R. LEMAIRE, C.R. Acad. Sc. Paris 264B , 887 , (1967)
H. ASMAT, B. BARBARA, D. GIGNOUX, J. Sol. State Chem. 22 ,
179 , (1977)
- [19] H.J. van DAAL, K.H.J. BUSCHOW, phys. stat. sol. A3 , 853 ,
(1970)
- [20] L. GUZMAN, Travail de diplôme, Université de Genève , (1972)
- [21] J.V. MAHONEY, V.U.S. RAO, W.E. WALLACE, R.S. CRAIG,
N.G. NERESON, Phys. Rev. B9, 154 , (1974)
K. ANDRES, J.E. GRAEBNER , Phys. Rev. Lett. 35 , 1779 , (1975)

CONCLUSION .

Nous avons examiné un aspect de la diffusion asymétrique des électrons de conduction dans des métaux ferromagnétiques en observant l'effet Hall extraordinaire de quelques composés intermétalliques du type phase de Laves TRAl_2 .

Du fait de la situation spatiale de la couche 4f , les terres rares conservent dans la plupart des alliages et composés les propriétés magnétiques du ion isolé et apparaissent donc bien appropriées pour tester des modèles "localisés" de l'interaction entre électrons de conduction et ions magnétiques.

Le calcul de l'interaction coulombienne par Kondo avait montré l'existence de termes d'échange entre le moment orbital du ion magnétique localisé et le moment orbital des électrons de conduction. Ces termes se sont avérés être une des causes importantes de la diffusion gauche à l'origine de l'effet Hall extraordinaire.

Le comportement en fonction de la température de la résistivité de Hall extraordinaire observé pour les TRAl_2 et en particulier celui de TbAl_2 qui présente un changement de signe caractéristique d'une des interactions obtenues par Kondo, montre que ces couplages entre moments orbitaux sont présents et agissent de façon importante.

Toutefois le comportement de GdAl_2 ($L = 0$) nécessite de faire intervenir d'autres mécanismes. De plus la résistivité de Hall de tous ces TRAl_2 de même que LaAl_2 présente dans la région de température inférieure à 30 K un comportement particulier qui ne peut être attribué aux propriétés de la couche 4f de la terre rare.

Ces faits semblent nous indiquer que les propriétés et le caractère de la bande de conduction doivent probablement jouer un rôle aussi important que la terre rare elle-même.

La difficulté de distinguer et déterminer clairement les mécanismes de diffusion gauche provient certainement de la connaissance imprécise de l'état orbital des électrons de conduction intervenant dans la diffusion.

A cet égard les nombreux composés intermétalliques que forment les terres rares avec différents éléments présentent des propriétés de la bande de conduction certainement complexes et très diverses. En conséquence il semble probable que dans de tels systèmes on puisse avoir affaire aussi bien à des mécanismes de diffusion gauche provenant de l'état de la bande de conduction et donc de son couplage spin-orbite qu'à des mécanismes pouvant être décrits par des interactions de contact localisées au site de la terre rare.

Parmi la vaste gamme de composés intermétalliques de terres rares il existe certainement des situations où l'un des aspects domine l'autre. En conséquence il apparaît difficile de clarifier les points de vue sur la base de mesures portant sur un seul type de composés tels les TRAl_2 et des investigations expérimentales dans d'autres systèmes devraient permettre d'y voir plus clair.

Nous avons également considéré quelques composés intermétalliques du cérium, parmi lesquels certains présentent les comportements caractéristiques attribués à une interaction de mélange entre états 4f et la bande de conduction donnant lieu aux anomalies d'effet Kondo.

On a essentiellement constaté que l'effet du champ cristallin sur l'état orbital de Ce^{3+} provoquait des déviations dans la dépendance en température du coefficient de Hall initial permettant de distinguer les principales contributions à la diffusion gauche. Ces renseignements peuvent être précieux dans le choix et le calcul des interactions à l'origine de l'effet.

ANNEXE I. - CALCUL DES EXPRESSIONS M_3 ET M_4 (DESORDRE MAGNETIQUE)

$$M_3 = \langle (J_z - \langle J_z \rangle)^3 \rangle \quad (\text{AI-1})$$

$$M_4 = \langle (J_z - \langle J_z \rangle)^2 \cdot (J_z^2 - \langle J_z^2 \rangle) \rangle \quad (\text{AI-2})$$

où z indique une direction particulière qui sera pour nous la direction d'aimantation facile du monocristal suivant laquelle est appliqué le champ magnétique H_e .

En développant, on a :

$$M_3 = \langle J_z^3 \rangle - 3 \langle J_z^2 \rangle \langle J_z \rangle + 2 \langle J_z \rangle^3 \quad (\text{AI-3})$$

$$M_4 = \langle J_z^4 \rangle - \langle J_z^2 \rangle^2 - 2 \langle J_z^3 \rangle \langle J_z \rangle + 2 \langle J_z^2 \rangle \langle J_z \rangle^2 \quad (\text{AI-4})$$

a) PrAl_2 et NdAl_2 :

Nous avons calculé les $\langle J_z^\alpha \rangle$ par la statistique de Boltzmann :

$$\langle J_z^\alpha \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{2J+1} \langle n | J_z | n \rangle e^{-E_n/k_B T}}{\sum_{n=1}^{2J+1} e^{-E_n/k_B T}} \quad (\text{AI-5})$$

où $|n\rangle$, E_n sont les vecteurs propres et valeurs propres de l'hamiltonien :

$$H_O = H_{C.C.} + H_{C.M.} \quad (AI-6)$$

$$H_{C.C.} = B_4 (O_4^O + 5 O_4^4) + B_6 (O_6^O - 21 O_6^4) \quad (AI-7)$$

$$H_{C.M.} = -g\mu_B (H_e + \lambda \langle J_z \rangle) \cdot J_z \quad (AI-8)$$

en suivant le calcul qui a été fait pour l'aimantation de ces composés (réf. |1|, |2|) .

L'hamiltonien H_O est diagonalisé de façon self-consistante, dans un premier temps pour $H_e = 0$; $T = T_C$ ($\rightarrow \langle J_z \rangle = 0$) de façon à déterminer la constante de champ moléculaire λ ; celle-ci une fois déterminée, le calcul est recommencé pour les valeurs de H_e et T désirées.

Les paramètres de champ cristallin B_4 et B_6 utilisés sont ceux obtenus dans les réf. |1|, |2| :

	B_4	B_6
$PrAl_2$	-44	-88
$NdAl_2$	-10	+40
	10^{-4} . meV	10^{-6} . meV

Ces valeurs de B_4 et B_6 donnent lieu à un doublet non magnétique Γ_3 comme niveau fondamental de champ cristallin pour $PrAl_2$ et à un doublet de Kramers Γ_6 pour $NdAl_2$.

Le splitting total est respectivement de 200K et 160K .

b) TbAl₂ et GdAl₂

Pour TbAl₂, nous avons négligé le champ cristallin, les paramètres B₄ et B₆ étant particulièrement faibles^[2].

L'hamiltonien H₀ est alors diagonal et le calcul se fait de la même manière que précédemment.

ANNEXE II. - CALCUL DES MOYENNES $\langle J_Z^\alpha \rangle$ POUR LES NIVEAUX DE

CHAMP CRISTALLIN DU Ce^{3+}

Nous considérons la perturbation des niveaux de champ cristallin de Ce^{3+} par l'application d'un champ magnétique H .

Soit $|n\rangle$ et E_n^0 un niveau de champ cristallin non perturbé et son énergie, on a pour l'état perturbé :

$$|n'\rangle = |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{g\mu_B H(1 + \lambda\chi) \langle m | J_Z | n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |m\rangle \quad (\text{AII-1})$$

$$E_{n'} = E_n^{(0)} - g\mu_B H(1 + \lambda\chi) \langle n | J_Z | n \rangle \quad (\text{AII-2})$$

Le facteur de renforcement (enhancement factor) $(1 + \lambda\chi)$ rendant compte du champ effectif résultant du moment induit par l'application du champ magnétique H . (cf. par ex. réf. [3]).

On a :

$$\chi = \chi^{(0)} / (1 - \lambda\chi^{(0)}) \quad (\text{AII-3})$$

$$\chi^{(0)} = (g\mu_B) \langle J_Z \rangle_0$$

où λ est la constante de champ moléculaire.

Les éléments de matrice des opérateurs J_z^α sont :

$$\langle n' | J_z^\alpha | n' \rangle = \langle n | J_z^\alpha | n \rangle + \frac{\sum_{m \neq n} g \mu_B H (1 + \lambda \chi) \langle m' | J_z | n \rangle \langle n | J_z^\alpha | m \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (\text{AII-4})$$

$\alpha = 1, 2, 3$

et enfin par la statistique de Boltzmann :

$$\langle J_z^\alpha \rangle = \frac{\sum_n \langle n' | J_z^\alpha | n' \rangle e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \quad (\text{AII-5})$$

1) Cas de la symétrie cubique :

Pour le multiplet $J = 5/2$ seuls les termes d'ordre 4 du champ cristallin cubique agissant :

$$H_{C.C.} = B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) \quad (\text{AII-5})$$

donnant lieu à un doublet Γ_7 et à quadruplet Γ_8 séparés par une énergie $\Delta = 360 B_4$.

$$\begin{aligned} |1\rangle &= a |3/2\rangle - b |-5/2\rangle \\ |2\rangle &= a |-3/2\rangle - b |5/2\rangle \end{aligned} \quad (\text{AII-6})$$

$$\begin{aligned} |3\rangle &= b |3/2\rangle + a |-5/2\rangle \\ |4\rangle &= b |-3/2\rangle + a |5/2\rangle \\ |5\rangle &= |1/2\rangle \\ |6\rangle &= |-1/2\rangle \end{aligned} \quad (\text{AII-7})$$

$$a = \sqrt{30}/6$$

$$b = \sqrt{6}/6$$

On obtient alors pour les $\langle J_z^\alpha \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle J_z \rangle = & - (g_{\mu_B} H / k_B T) (1 + \lambda \chi) / (1 + 2e^{-\Delta/k_B T}) \cdot \{ (25/36) + (130/36) \\ & + (20k_B T / 9\Delta) (1 - e^{-\Delta/k_B T}) \} \end{aligned} \quad (\text{AII-8})$$

$$\begin{aligned} > = & (1 / (1 + e^{-\Delta/k_B T})) \cdot \{ (35/12) + (70/12) e^{-\Delta/k_B T} \\ & - (g_{\mu_B} H)^2 (1 + \lambda \chi) / (k_B T \Delta) \cdot \{ (50/27) + (110/27) e^{-\Delta/k_B T} \} \} \end{aligned} \quad (\text{AII-9})$$

$$\begin{aligned} > = & - (g_{\mu_B} H / k_B T) (1 + \lambda \chi) / (1 + 2e^{-\Delta/k_B T}) \cdot \{ (25/144) + (3298/144) e^{-\Delta/k_B T} \\ & + (95k_B T / 9\Delta) (1 - e^{-\Delta/k_B T}) \} \end{aligned} \quad (\text{AII-10})$$

2) Cas de la symétrie hexagonale :

Le multiplet $J = 5/2$ est séparé en trois doublets :

$$\Gamma_7 : |\pm 1/2> \quad , \quad \Gamma_8 : |\pm 3/2> \quad , \quad \Gamma_9 : |\pm 5/2>$$

Il s'agit ici de calculer $\langle J_z^\alpha \rangle$ pour H parallèle à l'axe c et $\langle J_x^\alpha \rangle$ pour H perpendiculaire.

On obtient :

$$\langle J_z \rangle = - (g\mu_B H \beta) (1 + \lambda \chi) \cdot (25e^{-\Delta_5 \beta} + 9e^{-\Delta_3 \beta} + e^{-\Delta_1 \beta}) / 4Z \quad (\text{AII-11})$$

$$\langle J_z^2 \rangle = (1 + \lambda \chi) \cdot (25e^{-\Delta_5 \beta} + 9e^{-\Delta_3 \beta} + e^{-\Delta_1 \beta}) / 4Z \quad (\text{AII-12})$$

$$\langle J_z^3 \rangle = - (g\mu_B H \beta) (1 + \lambda \chi) \cdot (625e^{-\Delta_5 \beta} + 81e^{-\Delta_3 \beta} + e^{-\Delta_1 \beta}) / 16Z \quad (\text{AII-13})$$

$$Z = e^{-\Delta_5 \beta} + e^{-\Delta_3 \beta} + e^{-\Delta_1 \beta}, \quad \beta = 1/k_B T$$

et pour H perpendiculaire :

$$\begin{aligned} \langle J_x \rangle = & - (g\mu_B H \beta) (1 + \lambda \chi) / 4Z \cdot \{ 9e^{-\Delta_1 \beta} + 8/\beta (\Delta_3 - \Delta_1) \cdot (e^{-\Delta_1 \beta} - e^{-\Delta_3 \beta}) \\ & + 5/\beta (\Delta_5 - \Delta_3) \cdot (e^{-\Delta_3 \beta} - e^{-\Delta_5 \beta}) \} \end{aligned} \quad (\text{AII-14})$$

$$\begin{aligned} \langle J_x^2 \rangle = & (9/4Z) e^{-\Delta_1 \beta} - (g\mu_B H \beta) (1 + \lambda \chi) / Z \cdot \{ (27/8) e^{-\Delta_1 \beta} \\ & + 2/2/\beta (\Delta_3 - \Delta_1) \cdot (e^{-\Delta_1 \beta} - e^{-\Delta_3 \beta}) + 5/5/8\beta (\Delta_5 - \Delta_3) \cdot (e^{-\Delta_3 \beta} - e^{-\Delta_5 \beta}) \} \end{aligned} \quad (\text{AII-15})$$

$$\begin{aligned} \langle J_x^3 \rangle = & - (g\mu_B H \beta) (1 + \lambda \chi) / Z \cdot \{ (81/16) e^{-\Delta_1 \beta} + 4/\beta (\Delta_3 - \Delta_1) \cdot (e^{-\Delta_1 \beta} - e^{-\Delta_3 \beta}) \\ & + 25/16\beta (\Delta_5 - \Delta_3) \cdot (e^{-\Delta_3 \beta} - e^{-\Delta_5 \beta}) \} \end{aligned} \quad (\text{AII-16})$$

$$Z = e^{-\Delta_5 \beta} + e^{-\Delta_3 \beta} + e^{-\Delta_1 \beta}, \quad \beta = 1/k_B T$$

Δ_1, Δ_3 et Δ_5 fixant respectivement la position des doublets Γ_7, Γ_8 et Γ_9 par rapport à un zéro d'énergie choisi arbitrairement.

Enfin, pour le cas d'un polycristal, nous avons simplement calculé :

$$\langle J^\alpha \rangle = 1/3 \langle J_z^\alpha \rangle + 2/3 \langle J_x^\alpha \rangle \quad (\text{AII-17})$$

ANNEXE III. MAGNETORESISTANCE TRANSVERSE.

Les figures des pages suivantes montrent la magnétorésistance transverse dans quelques cas particulièrement intéressants.

Pour les TRAl_2 ferromagnétiques (fig. 1 à 3) on constate un comportement différent pour les deux composés TbAl_2 et PrAl_2 dont l'état fondamental du champ cristallin est non magnétique ^[1] et NdAl_2 qui est un ion de Kramers.

Dans le premier cas on observe à 4,2 K une magnétorésistance positive et avec la température croissante apparaît une magnétorésistance négative due à la suppression des fluctuations du moment magnétique par le champ magnétique appliqué alors que NdAl_2 présente une magnétorésistance négative dans tout le domaine ferromagnétique.

En ce qui concerne les deux composés de cérium (fig. 4-5) CeAl_3 montre une magnétorésistance négative à 4,2 K semblable à ce que nous avons vu pour CeAl_2 alors que celle de CePt_5 est positive. Dans ce dernier cas l'anisotropie cristalline et l'anisotropie de l'interaction doivent probablement pouvoir expliquer ce comportement.

REFERENCES - ANNEXE

- |1| H.G. PURWINS, E. WALKER, B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, P. BAK,
J. Phys. C7, 3573 (1974)

- |2| P. BAK, J. Phys. C7, 4097 (1974)
G.J. COCK, L.W. ROELAND, H.G. PURWINS, E. WALKER, A. FURRER,
Sol. state comm. 15, 845 (1974)

- |3| Y.L. WANG, R.C. COOPER, Phys. Rev. B2, 2607 (1970)

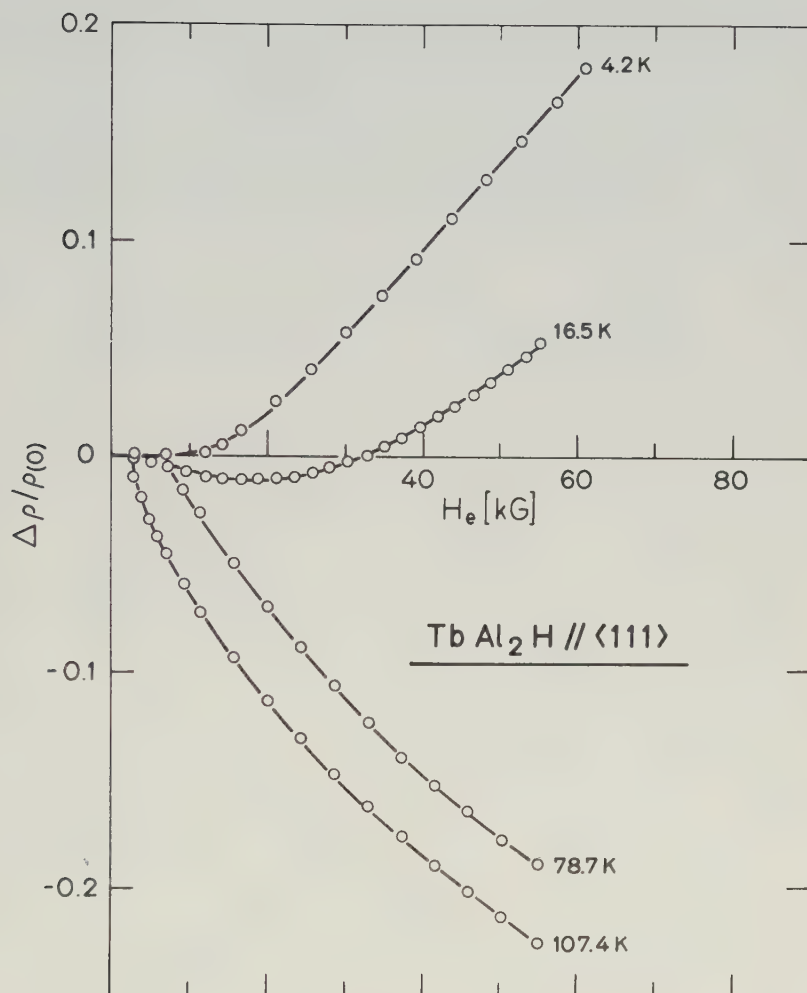
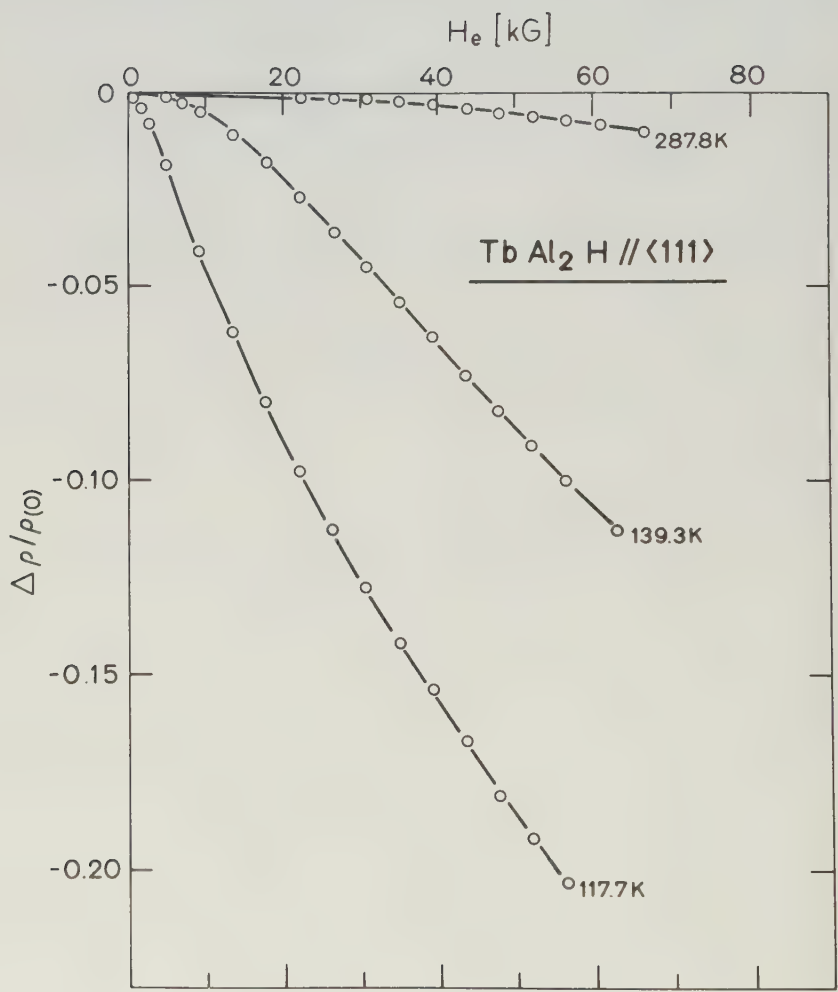


Figure A3-1

- (a) domaine ferromagnétique
(b) domaine paramagnétique



b)

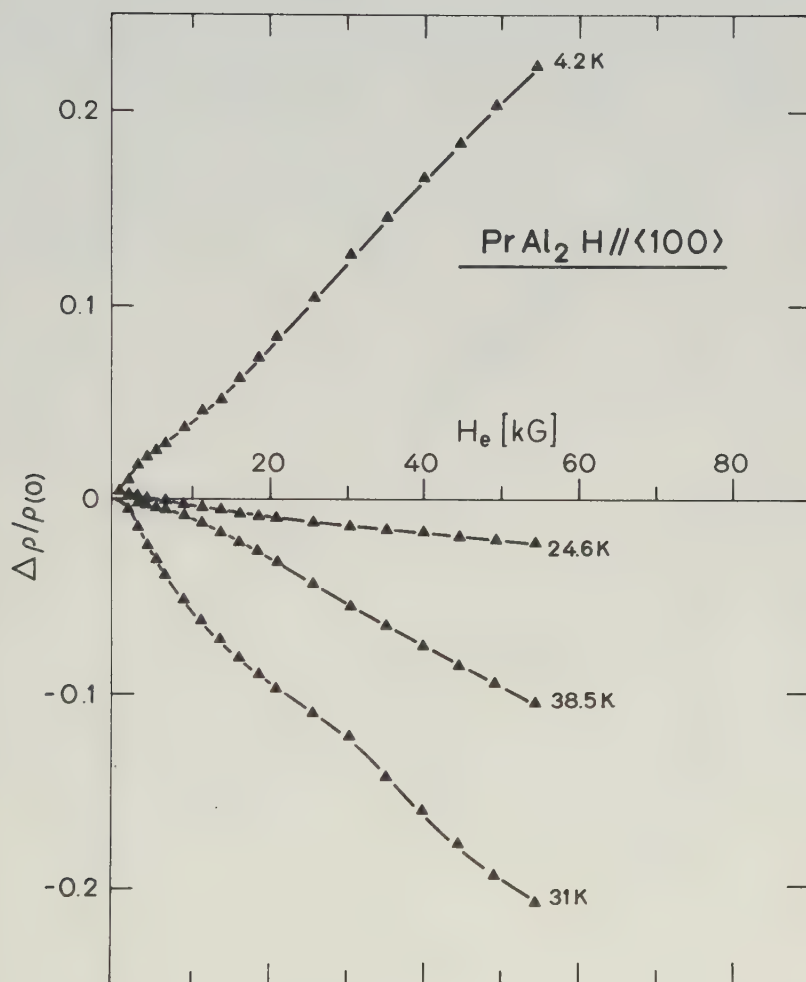


Figure A3-2

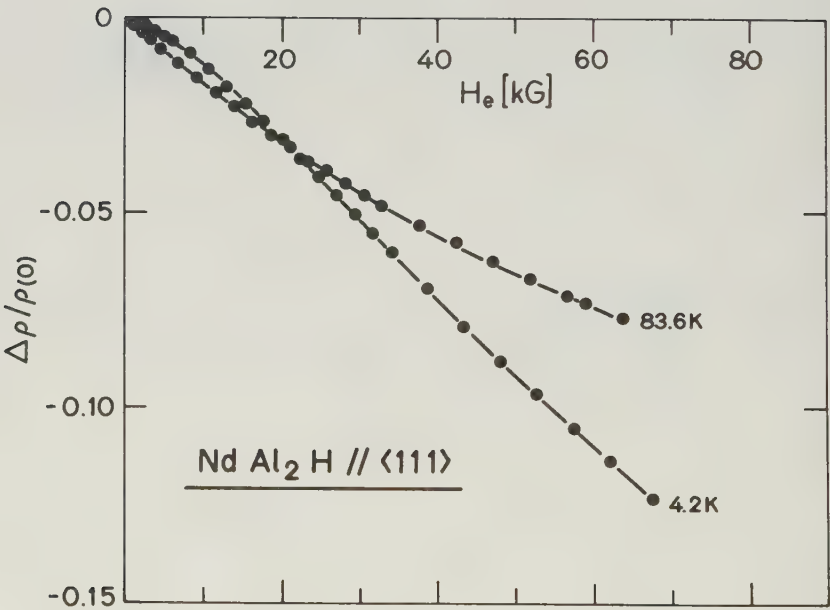
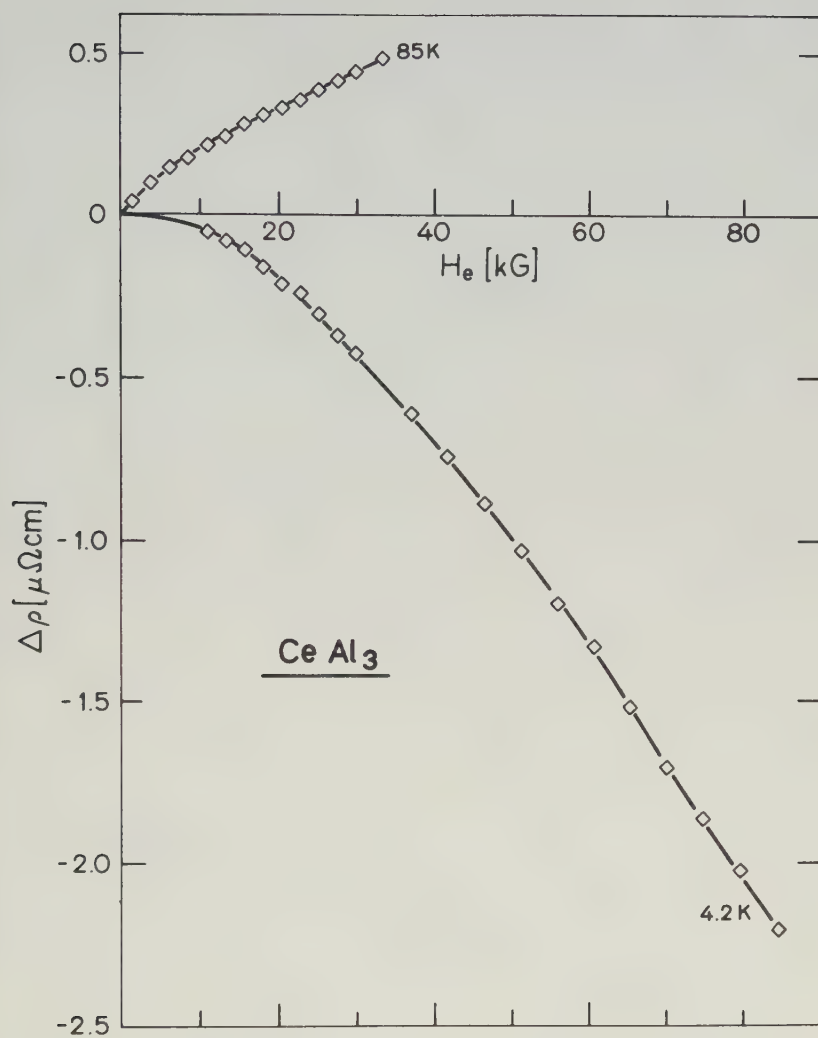
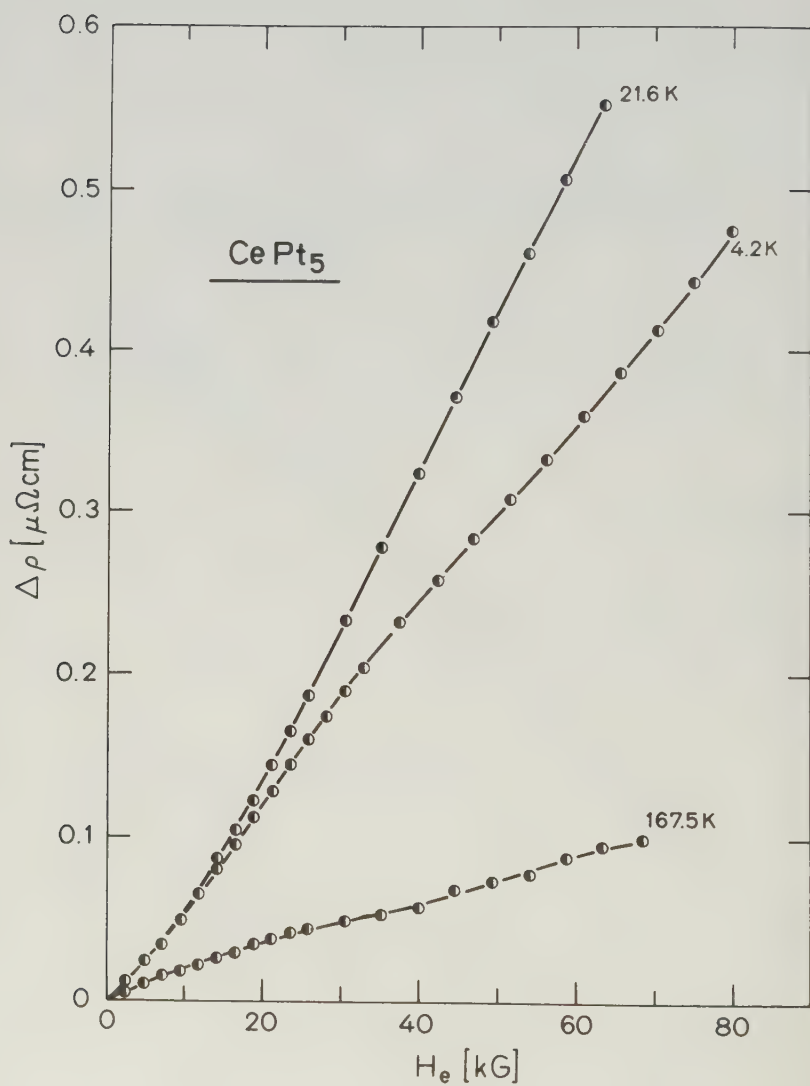


Figure A3-3

Figure A3-4

Figure A3-5

- ERRATA -

- p. 42 : $\rho_H = (27\pi^4 \hbar \cdot 3A_1 J_{ex}^2) / (24e^2 k_F \cdot E_F^3) \cdot \langle (S_z - \langle S_z \rangle)^3 \rangle$
- p. 71 : ... la diffusion asymétrique ⁶ .
- p. 72 : ... en raison du couplage antiferromagnétique entre le spin du ion mangétique et celui de l'électron de conduction.
- p. 75 : A partir de calculs des configurations électroniques des terres rares ...
- p. 107 : La fig. 8 montre le comportement du coefficient ...

